introdução à geoquímica

I



KONRAD B. KRAUSKOPF

Professor of Geochemistry
Stanford University

Tradução de

MICHAL LANDO

Professor da Escola de
Engenharia Mauá

e

PAULO S. C. BOGUS



EDITÔRA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EDITÔRA POLÍGONO



Título do original:
Introduction to geochemistry

FICHA CATALOGRÁFICA

*(Preparada pelo Centro de Catalogação-na-fonte,
Câmara Brasileira do Livro, SP)*

K9li *Krauskopf, Konrad Bates*, 1910-
v. 1-2 *Introdução à geoquímica; tradução de Michal Lando e Paulo S. C. Bogus. / São Paulo / Polígono, Editôra da USP / 1972 /.*
2v. ilust.
Bibliografia.
1. *Geoquímica*

72-0006 *CDD*-551.9

Índice para catálago sistemático:

1. *Geoquímica* 551.9

prefácio

A tendência a tornar a geologia uma ciência mais quantitativa resultou na inclusão de química, física e matemática — as chamadas ciências básicas — entre as matérias do currículo fundamental de geologia. Isto merece todo o nosso aplauso, pois muitas das novas idéias da ciência da terra resultaram do uso de raciocínios quantitativos aplicados à solução de problemas geológicos. Deve-se, porém, perguntar se a mera exigência da inclusão das matérias acima descritas é suficiente para tornar a maioria dos estudantes aptos ao manuseio quantitativo das idéias geológicas. Para os poucos que têm facilidade de assimilar o simbolismo matemático, a resposta é afirmativa; basta que se lhes mostrem as ferramentas das ciências básicas e êles, instintivamente, farão uso delas sempre que tiverem oportunidade para tanto. Muitos, porém, que são atraídos para a geologia, necessitam incentivos mais fortes para usar continuamente essas ferramentas e, com freqüência, tais incentivos são inexistentes nos cursos superiores de geologia. Isto não é uma crítica aos cursos de geologia, uma vez que sua finalidade principal é desenvolver o raciocínio geológico e não ensinar mais física e química. Mas o estudante que encontra poucas aplicações das ciências básicas em seus trabalhos geológicos tende a esquecer aquilo que aprendeu nos cursos elementares. Êle assiste a êsses cursos da mesma maneira com que toma um remédio de mau gôsto, apenas porque foi prescrito pelo médico, mas considera-os de pouca importância para os seus interêsses principais. Assim, os conceitos e métodos adquiridos a duras penas tendem a "enferrujar" e, mais tarde, no decorrer de sua carreira, quando tiver necessidade dêles precisará recorrer ao auxílio de outras pessoas. É, pois, uma triste realidade o fato de a linguagem das ciências básicas tender a escapar da memória quando não é utilizada freqüentemente, da mesma forma que qualquer outra língua.

É necessário, pois, que os cursos do currículo fundamental de geologia sejam preparados de tal forma a utilizar imediatamente os conhecimentos fornecidos pelas ciências básicas na solução dos problemas geológicos. Êste livro tem por finalidade cobrir a parte química de tal programa. É dirigido aos estudantes, principiantes ou adiantados, que saíram de um curso de química e receberam os conhecimentos de geologia fornecidos pelos cursos de geologia física e histórica, bem como mineralogia.

Quaisquer conhecimentos adicionais em qualquer uma destas ciências facilitará a compreensão do presente livro. Recomenda-se especialmente algum conhecimento prático de problemas de geologia de campo.

O plano do livro é rever, num nível moderadamente avançado, alguns tópicos de geologia elementar aos quais se possam aplicar com proveito conhecimentos de química. Os conceitos químicos são desenvolvidos paralelamente às suas aplicações geológicas; quando foi possível, procuramos evitar longas descrições geológicas e longas discussões químicas que não se referissem diretamente aos problemas geológicos. Não se pressupõem conhecimentos de físico-química além daqueles normal-

mente ensinados nos cursos de química elementar. Os conceitos de físico-química são apresentados quando sua necessidade se torna evidente na discussão dos problemas geológicos. Ao terminar o livro, o estudante deverá ter adquirido conhecimentos suficientes de físico-química para aplicação na geologia. O uso de matemática é restrito ao cálculo infinitesimal básico necessário à justificação de algumas fórmulas físico-químicas.

A parte da físico-química denominada "termodinâmica" apresenta um problema à parte. É o lado mais importante da físico-química, do ponto de vista geoquímico, mas, à primeira vista, o desenvolvimento de suas regras básicas aparece a muitos estudantes como acentuadamente abstrato.

A fim de evitar uma apresentação teórica muito longa e, ao mesmo tempo, dar ao estudante uma ferramenta convenientemente útil, o livro estabelece um meio-têrmo. No texto, há um mínimo de termodinâmica: usa-se o conceito de energia livre a fim de determinar o ponto até onde uma reação se processa; o conceito de entropia é mencionado superficialmente e é utilizado apenas para calcular energias livres a temperaturas acima das normais; atividades e fugacidades são consideradas como modificações de concentrações e pressões de vapor. Para os estudantes que tenham maior interêsse no assunto, êste é apresentado em maior profundidade num capítulo à parte incluído no Apêndice XI.

De acôrdo com a finalidade pedagógica do livro, ao fim de cada capítulo há uma lista de perguntas. Deve-se esclarecer que estas são parte integrante do livro. Num assunto como geoquímica, não se pode esperar uma compreensão completa do assunto apenas pela leitura de um texto. As idéias tornam-se parte do equipamento mental do estudante sòmente quando elas são meditadas, digeridas e manipuladas, sendo a resolução de problemas uma atividade necessária a êste fim. As perguntas são formuladas de tal modo que não sòmente dê prática na obtenção de resultados numéricos, mas também que obrigue o estudante a pensar sôbre problemas geológicos, avaliando hipóteses geológicas e apresentando soluções quantitativas. Chama-se continuamente a atenção, tanto no texto quanto nas perguntas, para a importância das idéias químicas nas questões geológicas; de um lado para a relação existente entre fórmulas teóricas e resultados de experiências de laboratório, e, de outro, para observações geológicas de campo. Sòmente através do incentivo que os problemas proporcionam para meditar sôbre tais relações é que o estudante pode desenvolver a sua capacidade de julgamento geológico, sentir as situações geológicas em que pode aplicar eficientemente os conhecimentos químicos e perceber onde soluções meramente químicas são de pouca valia.

Ao fim de cada capítulo encontra-se também uma lista de livros e artigos, não só referentes especìficamente ao capítulo em questão, mas também alguns que servem de introdução à literatura geoquímica corrente. Os artigos foram escolhidos mais devido ao seu interêsse intrínseco e grau de compreensibilidade por parte dos estudantes do que por sua cobertura completa do assunto. Com poucas exceções, os artigos foram publicados em revistas geológicas de ampla divulgação e podem ser fàcilmente obtidos.

Um assunto tão amplo, diversificado e não definido perfeitamente como a geoquímica não pode ser fàcilmente englobado em um único volume. Tornou-se necessária uma seleção de tópicos e nenhuma seleção agradará a todos. Muitos leitores ficarão desapontados pelo fato de que só foi tratada a aplicação da química a problemas de geologia clássica, enquanto que tópicos especializados, atualmente muito discutidos nos círculos geoquímicos, foram omitidos ou mencionados superficialmente. Entre êsses tópicos, podemos mencionar: geocronologia, distribuição de isótopos estáveis, composição de meteoritos e geoquímica planetária. A distribuição dos elementos nos materiais geológicos, um assunto que muitos consideram a essência da geoquímica, foi resumida num único capítulo. A utilização prática das técnicas geoquímicas na prospecção foi tratada superficialmente. Por outro lado, muitos leitores pensarão que foi dada demasiada ênfase à geoquímica dos processos magmáticos e das soluções de minérios. Estas escolhas de omissões e inclusões poderiam ser argüidas em bases racionais, mas são, provàvelmente, antes de mais nada resultantes das predileções do autor.

Embora o livro seja dirigido a estudantes de geologia, a experiência obtida com textos anteriores, na Universidade de Stanford, indicou que outros estudantes poderão fazer uso dêle. Um grupo inclui estudantes de cursos adiantados de geologia (pós-graduados), que aprenderam química há vários anos e necessitam de uma extensa recordação desta matéria. Na sala de aula, êstes estudantes têm a vantagem de haverem adquirido conhecimentos bastante amplos de geologia, mas seu longo afastamento da química é uma desvantagem que faz a sua compreensão dos assuntos discutidos ser tão difícil como a dos estudantes dos primeiros anos. Um outro grupo, muito menor, é o dos estudantes de química que, no decorrer dos anos, encontram no livro um precioso auxiliar para uma revisão de seus conhecimentos de geologia, assunto para o qual o seu interêsse foi despertado nos cursos elementares.

Para todos êsses estudantes é necessário chamar a atenção para o fato de que o livro nada mais é que aquilo que o seu título implica, ou seja, uma introdução a um assunto extremamente complexo. A assimilação dêste livro dará ao leitor base suficiente para a compreensão da literatura geoquímica corrente e talvez mesmo uma capacidade para julgar trabalhos neste campo. Mas, se o leitor desejar ir mais além e empreender trabalhos geoquímicos por sua própria conta, o preparo obtido através do estudo do presente livro não será suficiente. Para pessoas sèriamente interessadas em geoquímica, êste livro não é um substituto de cursos mais aprofundados em físico-química ou amplas leituras dos ótimos volumes disponíveis sôbre os aspectos mais especializados da matéria.

É inevitável um certo grau de absolescência, mesmo antes da publicação, num livro que trata de um assunto tão vivo e de tão rápido desenvolvimento como a geoquímica. Pode-se apenas dizer que foi feito um esfôrço honesto para atualizar os dados citados e a discussão dos tópicos principais na medida do possível, mas seria ingênuo afirmar que êste esfôrço foi bem sucedido em todos os casos.

O autor deseja expressar a sua gratidão aos estudantes que, voluntária ou involuntàriamente, serviram de cobaias para as versões preliminares de partes do livro, bem como àqueles que chamaram a sua atenção para erros ou passagens menos claras do texto.

Vários de meus colegas leram capítulos do livro e indicaram erros ou omissões e a êles também sou grato. Ao Prof. Jorma Kalliokoski, da Universidade Princeton, que teve a paciência e bondade de ler quase completamente o texto fazendo críticas penetrantes sôbre cada capítulo, apresento os agradecimentos que uma curta frase é incapaz de exprimir. Devo ainda uma palavra de apreciação especial a duas senhoras, Diann Marsden e Brita Skelding, que lutaram com paciência e perícia com um manuscrito quase indecifrável.

Konrad B. Krauskopf

sumário

introdução à geoquímica

1 equilíbrio químico

Se duas substâncias forem misturadas, sob certas condições de pressão e temperatura, haverá uma reação? Se houver, com que velocidade e até onde? Estas são algumas das perguntas básicas da química. Aplicadas aos materiais que ocorrem na natureza, são o tema central da geoquímica. Procuraremos encontrar respostas a elas, de uma forma ou outra, em tôdas as discussões dêste livro.

Que tipos de respostas podemos esperar? Certamente, não há uma resposta geral; se houvesse, a química e a geoquímica teriam completado a sua missão há muito tempo. Para certas questões, as respostas mais simples são as empíricas, obtidas da experiência comum: sabemos que ácidos reagem com carbonatos, que matérias orgânicas queimam com oxigênio, que metais ativos liberam hidrogênio da água. Uma grande parte da nossa capacidade de fazer predições químicas vem, justamente, dêsses conhecimentos qualitativos. Freqüentemente, é útil aperfeiçoar essas predições por meio de uma correlação com números, tais como constantes de equilíbrio, produtos de solubilidade, coeficientes de absorção e constantes de relação. Ou, então, podemos ir mais além e procurar as relações de energia e tentar exprimir a capacidade de reação das substâncias em têrmos de suas energias. Ainda num nível mais alto de abstração, podemos procurar uma interpretação das relações de energia nos movimentos e distribuição dos elétrons dentro dos átomos. Para sistemas complexos, aos quais êsses tratamentos mais sofisticados e quantitativos não podem ser aplicados, devemos nos contentar simplesmente em saber quais entre as possíveis seqüências e produtos são os mais prováveis. No estado atual dos conhecimentos, as respostas devem ser adaptadas às situações particulares, porém, freqüentemente, as limitações são desapontadoras. A grande fascinação da geoquímica está no esfôrço por obter respostas mais genéricas, mais quantitativas e de maior aplicação a um número crescente de processos naturais.

Começaremos examinando os resultados que podem ser obtidos aplicando os números mais simples às reações químicas, as chamadas constantes de equilíbrio.

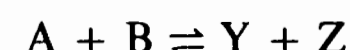
1-1. A LEI DA AÇÃO DE MASSA

Dois noruegueses do século passado, Guldberg e Waage, encontraram, quase que por acidente, a chave para o tratamento numérico do equilíbrio químico. Êles estavam preocupados, como estamos hoje, com o problema de determinar o que faz com que uma reação se processe e estavam pensando em têrmos das idéias então correntes, vagamente expressas como "fôrças químicas" e "afinidades químicas". Trabalhando com reações lentas, ficaram impressionados com o efeito que tinham sôbre estas reações quantidades variáveis de reagentes e concluíram que a "fôrça motriz" de uma reação depende da massa de cada substância. O significado que êles deram a esta "fôrça motriz" não é muito claro; êles especularam que estava ligada de alguma forma à taxa de reação, mas a correlação não foi explícita. A "massa" por êles definida seria melhor descrita como "concentração". Esta formulação um tanto quanto obscura, chegou até nós como a "lei da ação de massa", e que, recentemente, foi enunciada como: "A velocidade de uma reação é diretamente proporcional à concentração de cada substância reagente".

Mesmo êste enunciado apresenta dificuldades. Se uma reação ocorresse apenas como resultado de colisões moleculares, com uma certa parcela do número total de colisões resultando em reações num dado espaço de tempo, o enunciado seria razoável e exato. Infelizmente, a maioria das reações não é tão simples. Quando as

velocidades das reações são medidas experimentalmente, descobre-se que, em geral, elas dependem de várias potências das concentrações, às vêzes, mesmo potências negativas e raramente da primeira potência, como seria de esperar pela lei. Isto significa, possìvelmente, que a reação se processa em degraus, alguns dêles mais lentos do que os outros; cada degrau poderá obedecer à "lei", mas a sua combinação não obedece. Daí, a lei da ação de massa provàvelmente não mereça a importância que lhe é atribuída. De uma maneira geral, ela é válida para reações muito simples e para simples degraus postulados nos mescanismos de reação, mas, como lei geral, é enganadora.

Um resultado mais importante dos trabalhos de Guldberg e Waage foi o reconhecimento do fato de que muitas reações químicas são incompletas porque são reversíveis e que a mesma mistura final de substâncias é obtida quando uma reação reversível parte de qualquer uma das extremidades. Em símbolos, uma reação reversível pode ser representada por



$$A + B \rightleftharpoons Y + Z$$

Podemos misturar quantidades iguais de A e B num recipiente e quantidades iguais de Y e Z num outro; quando a reação termina em ambos os recipientes, a mesma mistura das quatro substâncias está presente. Na linguagem de Guldberg e Waage isto significa que ambas as reações se processam até que suas "fôrças motrizes" se igualem. Se indicarmos cada fôrça motriz como proporcional às concentrações,

$$\text{Fôrça motriz da reação direta} = k_1 (A)(B)$$

$$\text{Fôrça motriz da reação reversa} = k_2 (Y)(Z)$$

então a igualdade das fôrças motrizes requererá que

$$k_1 (A)(B) = k_2(Y)(Z)$$

ou

$$\frac{(Y)(Z)}{(A)(B)} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Os parênteses indicam concentrações, k_1 *e* k_2 são constantes de proporcionalidade, e K uma outra constante obtida dividindo-se k_1 por k_2. Em outras palavras, quando uma reação reversível se processou até onde ela pode se processar, o quociente do produto das concentrações dos produtos finais pelo produto das concentrações dos reagentes é uma constante. Esta relação pode ser verificada experimentalmente, independente de qualquer significado que possamos dar à "fôrça motriz" ou outras complexidades do mecanismo das reações.

Em linguagem moderna, diríamos que uma reação reversível cessa quando atinge um estado de *equilíbrio químico*, que o cessamento é apenas aparente, uma vez que ambas as reações continuam e o estado de equilíbrio é apenas a resultante de dois processos opostos ocorrendo à mesma velocidade. O K é a *constante de equilíbrio*, um número que define as condições de equilíbrio para uma determinada reação.

Uma vez que a ênfase no nosso quadro dinâmico do equilíbrio é sôbre as velocidades de reação, tem-se a tentação de usar a lei da ação de massa para exprimir essas velocidades e, assim, "explicar" a constância de K. Basta substituir "velocidade" por "fôrça motriz" nas duas equações acima e, então, K torna-se o quociente das duas "constantes de velocidade" k_1 e k_2. Qualitativamente, êste argumento faz sentido.

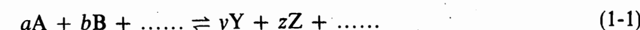
Com freqüência, é até conveniente, pois o efeito da variação da concentração de um dos reagentes sôbre o equilíbrio de uma mistura pode ser visualizado na correspondente variação da velocidade de reação; assim, se adicionarmos uma maior quantidade de A, a velocidade da reação direta será temporàriamente aumentada e a mistura de equilíbrio final conterá mais Y e Z e menos B. Êste raciocínio se justifica, pois um aumento da concentração de A quase sempre irá acelerar a reação A + B, independentemente da relação específica entre êles. Porém, quantitativamente, o raciocínio é falho, como foi explicado acima, pois só raramente k_1 e k_2 corresponderão a quantidades fìsicamente mensuráveis. Em geral, as velocidades medidas *não* são proporcionais à primeira potência das concentrações, ou a qualquer outra potência fixa. Nas discussões subseqüentes, o equilíbrio será visto com freqüência como um estado de equilíbrio entre reações opostas ocorrendo a mesmas velocidades, sendo estas qualitativamente dependentes das concentrações; não serão feitas, porém, quaisquer tentativas para exprimir estas velocidades através de números.

Para uma explicação teórica da constância de K, visto como quociente de concentrações, é mais conveniente começar com relações de energia do que com relações de velocidades. Estas relações de energias serão vistas em maiores detalhes nos capítulos a seguir.

A história da Lei da Ação de Massa é um exemplo ilustrativo no desenvolvimento das idéias científicas. O enunciado original da lei era tão vago que seu significado pouco representava e as tentativas para reformular a lei em têrmos de velocidades de reação causaram muito confusão. A despeito disso, havia aí o germe de uma idéia que levou à formulação correta das constantes de equilíbrio, uma descoberta que representa um dos grandes marcos no desenvolvimento da físico-química. Não se poderia encontrar melhor refutação do conceito popular de que a ciência progride por degraus lògicamente ordenados e a partir de conceitos claramente definidos.

1-2. UM EXEMPLO DE EQUILÍBRIO: ÁCIDO CLORÍDRICO

Uma equação genérica para uma reação química é



$$aA + bB + \ldots\ldots \rightleftharpoons yY + zZ + \ldots\ldots \qquad (1\text{-}1)$$

onde A, B, Y e Z representam fórmulas químicas, a, b, y e z representam coeficientes, os pontos representam reagentes ou produtos adicionais, e a seta dupla indica que a reação é reversível. A constante de equilíbrio correspondente a esta reação é

$$K = \frac{(Y)^y (Z)^z \ldots\ldots}{(A)^a (B)^b \ldots\ldots} \qquad (1\text{-}2)$$

Note-se que a concentração de cada substância é elevada a uma potência dada pelo seu coeficiente. Por ora, aceitemos isto como uma generalização de resultados experimentais, sem tentar uma justificação baseada em mecanismos de reação.

Aplicamos inicialmente a equação (1-2) a misturas de hidrogênio, cloro e ácido clorídrico, três gases freqüentemente encontrados nos vulcões. Por experiências de laboratório, sabe-se que misturas de hidrogênio e cloro podem reagir explosivamente, resultando em ácido clorídrico e, inversamente, a altas temperaturas, o ácido clorídrico

se decompõe em seus elementos. Em outras palavras, a reação representada pela equação



$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HCl \qquad (1\text{-}3)$$

pode se processar nos dois sentidos e o equilíbrio entre os três gases pode ser representado por

$$K = \frac{(HCl)^2}{(H_2)(Cl_2)} \qquad (1\text{-}4)$$

Os parênteses nesta equação representam as concentrações dos três gases.

Em que unidades deveriam exprimir-se as concentrações dos gases? Òbviamente, há uma grande variedade de possíveis escolhas: gramas por litro, mol por litro, mol por kilo, libras por pé cúbico etc. Por convenção, a unidade normalmente usada não é nenhuma das mencionadas acima, mas uma quantidade proporcional a elas, a *pressão parcial*, expressa em atmosferas. (Numa mistura de gases, cada gás se comporta, aproximadamente, como se estivesse sòzinho no espaço ocupado pela mistura e exerce uma pressão independente dos outros gases; ou seja, a pressão parcial e a pressão total da mistura é a soma de tôdas as pressões parciais.) A constância do quociente na equação (1-4) pode ser expressa em quaisquer unidades, mas, para comparar constantes distintas e para padronizar os valôres numéricos nas tabelas, uma escolha arbitrária deve ser feita — e para a maioria dos propósitos, a pressão parcial é a mais conveniente. Exceto quanto houver indicação em contrário, os parênteses envolvendo moléculas de gás indicarão atmosferas de pressão (abreviadamente, atm).

O valor medido de K na equação (1-4) a 1.000°C é $2{,}6 \times 10^8$ ou $10^{8,4}$. Numa mistura em equilíbrio a esta temperatura, suponhamos que H_2 e Cl_2 estejam presentes à pressão de 1 atm cada um. Qual seria a pressão parcial do HCl? Por substituição, obtemos

$$K = \frac{(HCl)^2}{(1)(1)} = 10^{8,4} \qquad \text{ou} \qquad (HCl) = 10^{4,2}\ \text{atm}$$

Ou suponhamos, então, que a concentração de HCl é 0,1 atm e a do Cl_2, $10^{-5,0}$ atm. Qual a pressão de equilíbrio do H_2?

$$\frac{(0{,}1)^2}{(H_2)(10^{-5})} = 2{,}6 \times 10^8 \qquad \text{e} \qquad (H_2) = 3{,}8 \times 10^{-6}\ \text{atm}$$

Assim, quaisquer que sejam as pressões de dois dos gases, a pressão do terceiro deverá ser tal que o valor de K permaneça constante.

Uma vez atingido o equilíbrio, qualquer mudança na concentração de um dos componentes carretará alterações nas dos outros. Por exemplo, se houver equilíbrio entre H_2 e Cl_2, cada um a 1 atm, e HCl a $10^{4,2}$ atm, e se fôr adicionada uma quantidade suficiente de H_2 para que a sua pressão atinja momentâneamente 10 atm, então os três gases deverão reagir entre si até que o valor de K volte à sua grandeza original. Isto significa que haverá formação de mais HCl pela reação entre Cl_2 e parte do H_2

adicionado. Se chamarmos de x a quantidade de H_2 que reagiu, então também x atm de Cl^2 deverá reagir, formando $2x$ atm de HCl adicional. Daí

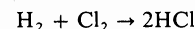
$$\frac{(10^{4,2} + 2x)^2}{(10-x)(1-x)} = 10^{8,4}$$

Como acontece freqüentemente com as constantes de equilíbrio, algumas hipóteses simples conduziram a equações algébricas complicadas. Esta equação particular pode ser resolvida como um trinômio do 2.° grau, mas pode-se ganhar algum tempo na resolução procurando atalhos de cálculo. Note-se que x não pode ser maior do que 1 e, em conseqüência, $2x$ é desprezível em relação a $10^{4,2}$. Eliminando $2x$ do numerador, a equação se simplifica para

$$(10-x)(1-x) = 1$$

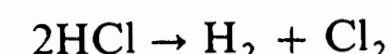
Como x é muito pequeno em comparação a 10, o primeiro têrmo do produto pode ser aproximado para 10 e $1-x$ é aproximadamente igual a 0,1; daí concluímos que x é aproximadamente igual a 0,9. Êste tipo de aproximação é válido para a maioria dos casos geológicos. Se não desprezarmos x na expressão $10-x$, obteremos um valor um pouco mais exato: $x = 0{,}89$. Então teremos uma nova mistura de equilíbrio estabelecida entre 9,11 atm de H^2, 0,11 atm de Cl^2 e $10^{4,2}$ atm de HCl.

É importante perceber como êste tipo de equilíbrio reage a uma perturbação como, digamos, o acréscimo de H^2 no exemplo acima. Quaisquer que sejam as variações de concentrações impostas, o equilíbrio se ajusta automàticamente de tal forma que o valor de K permanece constante. Uma maneira de visualizar o porquê disto é lembrar que o equilíbrio químico é *dinâmico*, mantido pelo equilíbrio de reações opostas ocorrendo contìnuamente. Se adicionarmos mais H_2 a uma mistura em equilíbrio, a reação direta



$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

será favorecida, enquanto que a reação reversa



$$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$$

não será afetada. Assim, durante um período de tempo muito curto, há um desequilíbrio, até que se forme suficiente HCl adicional para fazer que a sua velocidade de decomposição seja igual à sua velocidade de formação. Alternativamente, pode-se lembrar que uma propriedade geral do equilíbrio é a de reagir a uma perturbação de tal forma a compensar esta perturbação tanto quanto possível. Quando adicionamos H^2, o equilíbrio reage tentando baixar a sua concentração, favorecendo temporàriamente a reação direta em detrimento da reação reversa. De qualquer um dos pontos de vista, vemos o equilíbrio como uma oposição de processos ativos, sempre pronto a compensar modificações impostas por agentes externos.

A fórmula da constante de equilíbrio depende de como a equação química é formulada. A reação do HCl, por exemplo, poderia ser escrita de trás para diante:

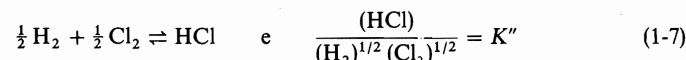


$$2HCl \rightleftharpoons H_2 + Cl_2 \qquad (1\text{-}5)$$

para a qual a constante de equilíbrio seria

$$\frac{(H_2)(Cl_2)}{(HCl)^2} = K' \qquad (1\text{-}6)$$

A nova constante K' é a recíproca de K na Eq. (1-4). Ou, então, poderíamos escrever



$$\tfrac{1}{2}H_2 + \tfrac{1}{2}Cl_2 \rightleftharpoons HCl \quad e \quad \frac{(HCl)}{(H_2)^{1/2}(Cl_2)^{1/2}} = K'' \qquad (1\text{-}7)$$

onde agora K'' é a raiz quadrada do K original. Tanto K' como K'' podem ser utilizados em lugar de K no cálculo das variações de concentrações quando uma das substâncias é adicionada ou retirada. *Uma constante de equilíbrio não tem significado a não ser em relação a uma equação química particular.* Não se pode falar de "constante de equilíbrio do HCl", mas sòmente da constante de equilíbrio da Eq. (1-3), da Eq. (1-5), da (1-7), ou de alguma outra maneira de escrever a reação.

1-3. O EFEITO DA TEMPERATURA

A baixas temperaturas, o hidrogênio reage fàcilmente com cloro e, quando há cloro em excesso, não sobra H_2, pelo menos em quantidades detectáveis, após o fim da reação. O ácido clorídrico é estável a baixas temperaturas, não apresentando tendência em decompor-se em seus elementos. Estas observações indicam que a constante de equilíbrio da equação (1-3) sob tais condições é um número muito grande; a reação direta é pràticamente completa e a reação reversa quase não ocorre. Por outro lado, a 2.000°C o hidrogênio e o cloro reagem de modo fraco, o HCl se decompõe ràpidamente, e a constante de equilíbrio da Eq. (1-3) é um número pequeno. Outros equilíbrios apresentam variações similares com a temperatura. Conseqüentemente, uma constante de equilíbrio deve ser definida para uma certa temperatura e não tem significado a não ser que a temperatura seja especificada. Por convenção, as constante de equilíbrio são usualmente indicadas para 25°C e esta temperatura é subentendida a não ser que outro valor seja indicado.

À temperatura ambiente, uma mistura de equilíbrio dos três gases acima discutidos consistirá quase que exclusivamente em HCl ou, então, HCl mais um excesso de um dos elementos, com o outro elemento presente apenas sob forma de traços indetectáveis. Uma mistura de H^2 e Cl^2 à temperatura ambiente estará longe do equilíbrio e seus componentes reagirão até que um dêles, pelo menos, seja completamente usado. Por outro lado, experiências de laboratório parecem contradizer esta previsão, uma vez que uma mistura dos dois elementos à temperatura ambiente parece inerte enquanto não fôr posta em contato com uma chama ou exposta a intensa iluminação. Qual a dificuldade?

Podemos apenas mencionar que, à temperatura ambiente, a reação entre H_2 e Cl_2 é muito lenta. Em têrmos de estrutura molecular, uma explicação parcial é que os elementos diatômicos só reagirão quando as moléculas se dissociarem em átomos, e, à temperatura ambiente, as colisões moleculares não são suficientemente violentas para causar esta dissociação. Assim, o equilíbrio é consideràvelmente deslocado em direção ao HCl, mas o tempo necessário para atingir êste equilíbrio pode ser estendido indefinidamente devido à lentidão da reação. Não há nada nas equações químicas ou nas constantes de equilíbrio que nos previna de que o verdadeiro equilíbrio será dificilmente atingido devido à lentidão das reações: o conceito de equilíbrio refere-se tão-sòmente ao resultado final e não aos meios para atingí-lo.

Isto apresenta um verdadeiro problema. Se misturas não em equilíbrio podem ser aparentemente estáveis, como reconhecer misturas em equilíbrio verdadeiras? Como poderíamos determinar, *experimentalmente*, por exemplo, que uma mistura de hidrogênio e cloro, contendo apenas traços de HCl, a 25°C, não está realmente em equilíbrio? Neste caso particular, a resposta é fácil, pois basta introduzir uma pequena perturbação — aquecer a mistura, tocá-la com uma chama ou expô-la à iluminação — e a explosão resultante nos dirá que a mistura não estava em equilíbrio. Um teste menos espetacular, porém mais rigoroso, consiste em verificar se a mesma mistura pode ser obtida partindo da outra extremidade da reação, no caso, partindo de HCl puro. Veríamos, certamente, que o HCl não apresenta nenhuma tendência em decompor-se nos componentes da nossa mistura original, o que nos indica imediatamente que uma ou outra não pode estar em equilíbrio. Em geral, *para determinarmos se uma mistura de componentes é uma mistura de equilíbrio, fazemos experiências para ver se a mesma mistura pode ser obtida partindo de compostos puros em ambas as extremidades da reação.* Se não houver reação em nenhum dos sentidos, estaremos provàvelmente lidando com processos lentos e deveremos encontrar meios de acelerá-los. Enquanto não conseguimos que as reações ocorram, não teremos meios para saber com certeza se a nossa mistura original está em equilíbrio ou é aparentemente inerte, pois as possíveis reações são muito lentas.

Reações lentas são sempre aceleradas por um aumento de temperatura. Os fatôres que determinam as velocidades das reações são tão complexos que não se pode formular expressões quantitativas genéricas para o aceleramento de uma reação. Uma regra qualitativa útil é que a maioria das reações duplicam ou triplicam a sua velocidade para cada aumento de 10°C na temperatura. Isto significa que o equilíbrio é sempre atingido mais fàcilmente a altas temperaturas. Mas, mesmo às temperaturas de fusão das rochas, não se pode assegurar que tôdas as reações químicas tenham atingido o equilíbrio. Em discussões posteriores, freqüentemente enfrentaremos a questão de uma determinada mistura de minerais, líquidos e gases poder ser considerada uma mistura em equilíbrio.

Voltando ao exemplo do HCl, pode-se demonstrar que gases quentes dos vulcões ou fumarolas contêm os três gases, H_2, Cl_2 e HCl. Verificou-se, porém, que as quantidades relativas dos três componentes variam consideràvelmente, mesmo em fumarolas que se encontram à mesma temperatura. Isto prova conclusivamente que nem tôdas as misturas são misturas de equilíbrio. Em outras palavras, durante o violento escape dos gases das lavas subterrâneas, o tempo decorrido não foi suficiente para que a mistura gasosa se adaptasse às novas condições de pressão e temperatura. Esta observação, justaposta ao fato de a reação entre o hidrogênio e o cloro ser exotérmica (i.e., produzir calor), sugeriu uma possível explicação para as observações feitas indicando que a temperatura da superfície da lava é superior à do interior da massa de lava.

Veremos que a maioria das reações entre moléculas poliatômicas são semelhantes à reação $H_2 - Cl_2$ em sua lentidão à temperatura ambiente e só ocorrem ràpidamente a temperaturas de algumas centenas de graus. No entanto, as reações entre íons em soluções aquosas são quase sempre instantâneas, mesmo a baixas temperaturas, porque o processo de reação não requer uma dissociação prévia de moléculas estáveis. Por outro lado, reações entre íons que se encontram em silicatos fundidos podem ser muito lentas, porque o movimento dos íons é dificultado pela alta viscosidade do líquido. Estas generalizações podem apresentar exceções e teremos de examinar

cada processo geológico individualmente, a fim de verificar se, em cada caso, devem-se esperar ou não condições de equilíbrio.

1-4. UM OUTRO EXEMPLO: DIÓXIDO DE CARBONO EM ÁGUA

A reação do ácido clorídrico tem um interêsse apenas secundário em geologia, mas presta-se bem a uma ilustração bastante simples dos princípios do equilíbrio, pois tôdas as substâncias envolvidas são gases. Em linguagem mais técnica, diríamos que tôdas as misturas de H_2, Cl_2 e HCl constituem uma única *fase* (feita e ressalva dos casos em que a temperatura é suficientemente baixa para que o hidrogênio ou o cloro estejam liquefeitos), a palavra fase significando qualquer parte de um sistema que é homogênea e separada das outras partes do sistema por limites bem definidos. Os equilíbrios de maior interêsse para a geologia são aquêles envolvendo mais de uma fase — líquido e gás, líquido e sólido ou sistemas mais complexos contendo líquido e gás juntamente com várias fases sólidas. Êstes equilíbrios são chamados *heterogêneos*, para diferenciá-los dos equilíbrios *homogêneos*, tais como a reação do HCl.

Um exemplo simples de sistema bifásico, encontrado na experiência cotidiana e, ao mesmo tempo, de grande interêsse para a geologia, é o equilíbrio entre o dióxido de carbono e a água. Para um estudo preliminar dêste sistema, basta colocar uma tampa numa garrafa semicheia de água. O CO_2 gasoso do ar contido na parte superior da garrafa dissolve-se na água, e o CO_2 contido na água escapa para o ar. Logo, teremos um equilíbrio entre os dois processos:



$$CO_2 \text{ no ar} \rightleftharpoons CO_2 \text{ dissolvido na água} \qquad (1\text{-}8)$$

A importância desta reação reside no fato que o CO_2 dissolvido reage com a água, formando um ácido, H_2CO_3, chamado ácido carbônico. Desta forma, podemos reformular a equação para o equilíbrio



$$CO_2 \text{ (no ar)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad (1\text{-}9)$$

(Assumimos que todo o CO_2 dissolvido formou H_2CO_3. Isto não é estritamente correto; para sermos mais precisos deveríamos também considerar o equilíbrio: CO_2 (dissolvido) + $H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ que, na realidade, está deslocado para a esquerda. A fim de simplificar esta e futuras discussões, omitiremos esta passagem. Desde que a hipótese assumida seja utilizada consistentemente em todos os casos, o argumento geológico não será afetado.)

O equilíbrio reage, previsìvelmente, a alterações nas condições: se aumentarmos o teor de CO_2, aceleraremos a reação direta e uma quantidade maior de CO_2 será dissolvida; se diminuirmos a pressão do CO_2, ligando o sistema a uma bomba de vácuo, a reação direta tornar-se-á mais lenta e o equilíbrio deslocar-se-á para á esquerda; o aquecimento da garrafa diminuirá a solubilidade do gás (ou a estabilidade do H_2CO_3) e, também neste caso, o equilíbrio se deslocará para a esquerda. Poderíamos também colocar uma perturbação química na reação, pela introdução de uma base que neutralizaria o ácido: se introduzirmos um pouco de NaOH na garrafa, parte do ácido carbônico será destruído, freiando assim a reação reversa e permitindo que uma maior quantidade de CO_2 se dissolva.

Pode-se determinar um valor numérico para a constante de equilíbrio

$$K = \frac{(H_2CO_3)}{(CO_2)(H_2O)} \qquad (1\text{-}10)$$

examinando a solubilidade do CO_2. As tabelas nos dizem que êste valor é de 0,76 litro/litro de água a 25°C, quando a pressão do CO_2 é mantida a 1 atm. Uma unidade comumente usada para exprimir concentrações é mol por litro; os 0,76 litro de CO_2, nestas condições, representam 0,76/24,5 ou 0,031 mol; assim, a concentração de H_2CO_3 na equação (1-10) pode ser escrita como 0,031 *M*. (O símbolo *M* representa mol de soluto por litro de solução.) Para indicar a concentração do gás CO_2, usamos atmosferas de pressão, como fizemos para os gases no equilíbrio do HCl; neste caso, a sua concentração será de 1 atm. Para a concentração da H_2O, usaríamos mol por litro (1.000/18,016 – 55,5), mas, como em tôdas as soluções diluídas a concentração da H_2O é quase a mesma, pode ser considerada como uma constante e incorporada ao valor de *K*. Assim, podemos escrever

$$K = \frac{(H_2CO_3)}{(CO_2)} = \frac{0{,}031}{1} = 0{,}031 = 10^{-1{,}5} \qquad (1\text{-}11)$$

Note-se que o *K* na equação (1-11) é 55,5 vêzes maior do que o *K* na equação (1-10), pois a concentração da água constante foi incluída na primeira e não na segunda.

Tendo achado a constante para reação do CO_2, podemos agora utilizá-la para calcular quanto H_2CO_3 estará presente na água exposta ao ar comum. O ar contém 0,03% de CO_2, em volume; isto significa uma fração volumétrica de 0,0003 e, conseqüentemente, uma pressão parcial de 0,0003 atm (uma vez que a pressão parcial é aproximadamente proporcional à fração molar, e esta, por sua vez, à fração volumétrica). Substituindo na equação (1-11), teremos

$$K = 0{,}031 = \frac{(H_2CO_3)}{0{,}0003}$$

da qual

$$(H_2CO_3) = 0{,}031 \times 0{,}0003 = 10^{-1{,}5} \times 10^{-3{,}5} = 10^{-5}\,M$$

Isto parece ser uma concentração muito baixa de ácido, mas é suficiente para tornar as águas naturais agentes de climatização muito melhores do que elas seriam sem o mesmo.

1-5. UM TERCEIRO EXEMPLO: SULFATO DE CÁLCIO

Sulfato de cálcio, agitado na água, dissolve-se ligeiramente, produzindo os íons livres Ca^{++} e $SO_4^{=}$:



$$CaSO_4 \rightarrow Ca^{++} + SO_4^{=}$$

Logo, a solução torna-se *saturada* e não haverá mais dissolução de $CaSO_4$, não importa quanto agitemos a solução ou quanto adicionemos $CaSO_4$ sólido. Este comportamento sugere que um estado de equilíbrio foi atingido. Para provar que o equilíbrio existe, tentemos fazer a reação reverter, misturando num outro recipiente soluções separadas contendo quantidades iguais de Ca^{++} e $SO_4^{=}$. Forma-se imediatamente um precipitado de $CaSO_4$ e verificamos que as concentrações de Ca^{++} e $SO_4^{=}$ remanescentes na solução, após a sedimentação do precipitado, são idênticas às suas concentrações na solução original. Com isto, provamos que a reação reversa



$$Ca^{++} + SO_4^{=} \rightarrow CaSO_4$$

leva aos mesmos resultados que a reação direta, provando assim a existência do equilíbrio. Combinemos as equações numa só:



$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + SO_4^{=} \qquad (1\text{-}12)$$

(Na realidade, a situação não é tão simples. O precipitado formado quando Ca^{++} e $SO_4^{=}$ se misturam à temperatura ambiente não é $CaSO_4$ anidro, mas gêsso $CaSO_4$; $2H_2O$. Esta complicação será discutida mais adiante, mas para a presente discussão isto não tem importância.)

A constante de equilíbrio para a equação (1-12) é

$$K = \frac{(Ca^{++})(SO_4^{=})}{(CaSO_4)} \qquad (1\text{-}13)$$

As concentrações de Ca^{++} e $SO_4^{=}$ podem ser expressas em mol por litro de solução. Mas que significado poderemos dar à expressão ($CaSO_4$), com referência à "concentração" de sulfato de cálcio sólido em equilíbrio com sua solução saturada? Poderíamos pressupor que o efeito do $CaSO_4$ sôbre o equilíbrio, determinado pela sua taxa de ionização, seria uma função da superfície sólida exposta à solução. Na realidade, desde que a solução seja mantida em estado de agitação, a superfície exposta não tem nenhuma influência; tanto a reação direta quanto a reversa ocorrem sòmente na superfície sólida e nenhuma é mais ou menos afetada pela área exposta. (Êste argumento não leva em conta o efeito de minúsculos cristais de sólido, o que será discutido mais tarde.) Assim, a "concentração" do sólido é, efetivamente, constante, seja sua quantidade grande ou pequena. Daremos o valor 1 a esta constante de concentração, de maneira que não aparecerá na constante de equilíbrio

$$K = (Ca^{++})(SO_4^{=}) \qquad (1\text{-}14)$$

Estritamente falando, o K da Eq. (1-14) estaria relacionado com o K da Eq. (1-13) pelo fator ($CaSO_4$).

Generalizando, *a concentração de qualquer sólido puro (ou líquido puro) participando num equilíbrio é assumida como sendo igual a* 1, a fim de não precisar aparecer explìcitamente na expressão da constante. Por exemplo, se colocarmos $CaSO_4$ sólido numa solução de bário, estabelece-se ràpidamente o seguinte equilíbrio:



$$Ba^{++} + CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + BaSO_4 \qquad (1\text{-}15)$$

Tanto o $CaSO_4$ quanto o $BaSO_4$ nesta equação são precipitados sólidos, de maneira que a constante de equilíbrio é simplesmente

$$K = \frac{(Ca^{++})}{(Ba^{++})} \qquad (1\text{-}16)$$

Um outro exemplo é a formação de hematita a partir de magnetita, por aquecimento em presença de oxigênio



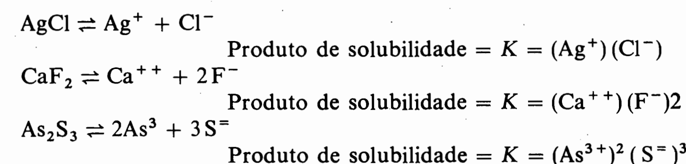
$$2\,Fe_3O_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons 3\,Fe_2O_3 \qquad (1\text{-}17)$$

Tanto o Fe_3O_4 como o Fe_2O_3 são sólidos, de modo que a constante deve ser

$$K = \frac{1}{(O_2)^{1/2}} \qquad (1\text{-}18)$$

significando que ambos os óxidos podem coexistir em equilíbrio sòmente a uma determinada pressão de oxigênio (para uma determinada temperatura), e esta pressão de forma alguma depende das quantidades relativas de óxidos sólidos presentes.

Uma valor como o K na Eq. (1-14) é um tipo importante de constante de equilíbrio, chamada *produto de solubilidade.* Para qualquer sal pouco solúvel, pode se estabelecer uma constante similar representando o produto das concentrações iônicas. Por exemplo,



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$
$$\text{Produto de solubilidade} = K = (Ag^{+})(Cl^{-})$$
$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2F^{-}$$
$$\text{Produto de solubilidade} = K = (Ca^{++})(F^{-})2$$
$$As_2S_3 \rightleftharpoons 2As^{3} + 3S^{=}$$
$$\text{Produto de solubilidade} = K = (As^{3+})^2(S^{=})^3$$

Os valôres numéricos dos produtos de solubilidade acham-se no apêndice, Tabela VII-I.

A vantagem da utilização dos produtos de solubilidade pode ser ilustrada por alguns exemplos. Para $CaSO_4$ o valor de K determinado experimentalmente é $3{,}4 \times 10^{-}5$ a 25°C. Com êste valor podemos ràpidamente calcular a solubilidade do $CaSO_4$ em água pura. A solubilidade em mol por litro é igual à concentração de Ca^{++} (ou de $SO_4^{=}$) na solução saturada, desde que cada mol de $CaSO_4$ que dissolve produza 1 mol de cada um dos íons na solução. Assim,

$$\text{Solubilidade} = (Ca^{++}) = (SO_4^{=})$$

e

$$(\text{Solubilidade})^2 = (Ca^{++})(SO_4^{=}) = K = 3{,}4 \times 10^{-5}.$$

donde

$$\text{Solubilidade} = 5{,}8 \times 10^{-3}\,M$$

Para êste caso simples a solubilidade é a raiz quadrada do produto de solubilidade. *Em geral, isto não é verdade nos casos geológicos,* uma vez que a maioria das águas naturais contém Ca^{++} e $SO_4^{=}$ provenientes de outras fontes.

A relação ideal entre solubilidade e produto de solubilidade não é tão simples para um sal como CaF_2, pois os íons são formados em concentrações desiguais. Cada mol de sódio que dissolve produz um mol de Ca^{++} e dois mol de F^{-}. Conseqüentemente, a solubilidade pode ser considerada como sendo igual à concentração de Ca^{++} e a concentração de F^{-} pode ser expressa como sendo igual a $2(Ca^{++})$. O valor medido de K é $10^{-10{,}5}$ a 25°C. Então,

$$K = 10^{-10{,}5} = (Ca^{++})(F^{-})^2 = 4(Ca^{++})^3$$
$$(Ca^{++}) = (0{,}25 \times 10^{-10{,}5})^{1/3} = 10^{-3{,}7}\,M = \text{solubilidade de } CaF_2$$

Deve-se observar que êste resultado é válido *sòmente* para o caso de CaF_2 em contato com água não contendo nem Ca^{++} nem F^{-} provenientes de outras fontes.

Voltando a $CaSO_4$, vejamos como a solubilidade é influenciada por outros íons presentes na solução, principalmente por excesso de Ca^{++} ou $SO_4^{=}$. Qual é a solubilidade, por exemplo, de $CaSO_4$ numa solução de $CaCl_2$ 0,1 *M*? Seja *x* esta solubilidade; a quantidade de Ca^{++} na solução será $(x + 0,1)$, pois o $CaSO_4$ contribui com *x* mol/litro e o $CaCl_2$ com 0,1. A concentração de $SO_4^{=}$ será *x*, e a constante de equilíbrio é

$$K = (Ca^{++})(SO_4^{=}) = (0,1 + x)(x) = 3,4 \times 10^{-5}$$

Multiplicando, obtemos

$$0,1x + x^2 = 3,4 \times 10^{-5}$$

Esta equação pode ser resolvida pela fórmula do trinômio do 2.° grau, mas novamente procuraremos atalhos de cálculo. Podemos assumir que *x* não será maior do que a solubilidade que nós calculamos para o caso da água pura, isto é, $5,9 \times 10^{-3} M$; assim, o têrmo x^2 deverá ser pequeno em comparação com $0,1x$. Se desprezarmos x^2, a equação se resolve imediatamente:

$$x = 3,4 \times 10^{-4} M$$

Verificamos agora a validade da nossa hipótese de que x^2 é pequeno substituindo o valor acima encontrado na equação original:

$$0,1x + x^2 = 3,4 \times 10^{-5} + 11,6 \times 10^{-8} \cong 3,4 \times 10^{-5}$$

Esta afirmação é verdadeira com uma aproximação de cêrca de 0,3 %, o que justifica a hipótese feita.

Como vimos, a solubilidade do $CaSO_4$ numa solução 0,1 *M* de $CaCl_2$ é $3,4 \times 10^{-4} M$, comparada com $5,8 \times 10^{-3} M$ em água pura. A diminuição da solubilidade é um resultado que poderia ter sido antecipado qualitativamente, notando-se que o excesso de Ca^{++} aceleraria a reação reversa do equilíbrio



$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + SO_4^{=} \qquad (1\text{-}12)$$

mas não afetaria a reação direta. Evidentemente, um excesso de $SO_4^{=}$ também diminuiria a solubilidade; de uma forma geral, para qualquer sal em equilíbrio com sua solução saturada, a solubilidade é menor em presença de um de seus íons. Esta diminuição da solubilidade de um sal devido à presença de um de seus íons na solução é chamada de *efeito do íon comum.* A presença de íons *diferentes* dos produzidos pelo sal, geralmente torna êste *mais* solúvel, mas tal fato não poderia ser previsto por um simples raciocínio em têrmos de equilíbrio.

Como exemplo final, calcularemos o valor de *K* para a reação de um sal de Bário com $CaSO_4$ [Eq. (1-15)]. Neste caso, dois cations estão em equlíbrio com dois sais, e as concentrações devem-se ajustar de tal forma que ambos os produtos de solubilidade sejam mantidos:

$$K' = (Ca^{++})(SO_4^{=}) = 3,4 \times 10^{-5}$$
$$K'' = (Ba^{++})(SO_4^{=}) = 1,0 \times 10^{-10}$$

O $(S_4^{=})$ pode ser eliminado dividindo uma equação pela outra:

$$\frac{(Ca^{++})}{(Ba^{++})} = K = 3,4 \times 10^{5}$$

Em outras palavras, $BaSO_4$ é tão mais insolúvel que o $CaSO_4$ que a concentração de equilíbrio do Ca^{++} é 340.000 vêzes maior que a do Ba^{++}.

Durante tôda esta discussão assumimos que a temperatura foi fixada em 25°C. As solubilidades variam com a temperatura e os produtos de solubilidade, conseqüentemente, também variam, mas a taxa de aumento varia de sal para sal e não pode ser prevista a partir de regras elementares.

O sal que utilizamos como exemplo principal, sulfato de cálcio, é um composto bem conhecido na geologia, aparecendo sob forma de gipsita a anidrita (e também num mineral muito raro, a basanita, $CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O$). A gipsita difere quìmicamente da anidrita pelo fato de conter água (gipsita é $CaSO_4.\,2H_2O$ e anidrita é $CaSO_4$), e esta diferença resulta numa pequena diferença de solubilidade. A temperaturas ambientes, a gipsita é ligeiramente menos solúvel (produto de solubilidade $2,5 \times 10^{-5}$ em lugar de $3,4 \times 10^{-5}$), mas, a temperatura mais altas, a anidrita é menos solúvel. A temperatura na qual suas solubilidades se tornam iguais é aproximadamente 50°C em água fresca e 20°C em água de mar, mas êstes números não são muito precisos. Isto indica que produtos de solubilidade não descrevem adequadamente tôdas as complicações que podem surgir no comportamento de sais pouco solúveis, mas servem para fazer previsões aproximadas em sistemas relativamente simples.

1-6. A REGRA DE LE CHATELIER

Nas discussões anteriores (Sec 1.2), foi vista uma propriedade geral dos sistemas em equilíbrio: ***um equilíbrio químico reage a qualquer perturbação tendendo a desfazer os efeitos desta perturbação.*** O exemplo citado foi o do efeito da adição de H_2 no equilíbrio do HCl; o equilíbrio se desloca no sentido de usar parte do H_2 para reagir com o Cl_2. O efeito do íon comum dá-nos uma outra ilustração: quando o equilíbrio entre o $CaSO_4$ e sua solução saturada é perturbado pela adição de $SO_4^{=}$, o equilíbrio reage utilizando parte do $SO_4^{=}$ para aumentar a precipitação de $CaSO_4$. Esta propriedade dos equilíbrios é chamada de regra de Le Chatelier, pois foi êste físico-químico francês quem primeiro a enunciou explìcitamente.

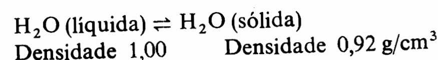
A regra não contém nada de muito profundo. De uma certa forma, é pouco mais do que a redefinição do equilíbrio dinâmico, uma vez que um sistema não pode estar em equilíbrio, a não ser que êle tenda a manter o *status quo*, em outras palavras, a anular os efeitos de uma perturbação provinda do exterior. Assim mesmo, a regra de Le Chatelier é um artifício prático para prever qualitativamente em que sentido um equilíbrio se deslocará em diversas circunstâncias.

Vamos usá-la, por exemplo, no estudo do comportamento de equilíbrios quando há mudanças de temperatura. Notamos inicialmente que as variações de energia nas duas reações de um equilíbrio devem ser iguais e de sentido oposto. Quando uma reação libera calor (ou é *exotérmica*), a outra deve absorver calor (ou ser *endotérmica*), e, de acôrdo com a lei da conservação da energia, as quantidades de calor devem ser iguais. Ora, se o equilíbrio foi estabelecido e a temperatura é elevada, a regra de Le Chatelier nos diz que o equilíbrio deve reagir tentando anular o efeito do aumento da temperatura. Isto só pode ser realizado se a reação endotérmica, isto é, aquela que absorve calor, fôr favorecida em detrimento da reação exotérmica. Assim, no exemplo do HCl [Eq. (1-3)], a reação direta entre H_2 e Cl_2 é altamente exotérmica e a reação reversa é endotérmica; conseqüentemente, a decomposição do HCl é favorecida por altas temperaturas e o equilíbrio se deslocará em direção a H_2 e Cl_2 quando a temperatura sobe. Um segundo exemplo é a ionização da maioria dos sais por dissolução em

água, que é uma reação endotérmica (o que é claramente verificado pelo efeito resfriador que se nota quando um sal altamente solúvel como, por exemplo, o tiossulfato de sódio é dissolvido na água); em conseqüência, quando o equilíbrio da dissolução foi estabelecido a uma determinada temperatura, uma elevação da mesma provocará a dissolução de uma quantidade adicional de sal.

De uma forma geral, o efeito da temperatura sôbre um equilíbrio pode ser visto qualitativamente pela simples regra que reações endotérmicas são favorecidas por uma elevação da temperatura, e reações exotérmicas são favorecidas por uma queda da temperatura. Seria razoável supor que a magnitude do efeito da temperatura iria depender da quantidade de energia posta em jôgo, mas as relações quantitativas serão vistas num capítulo subseqüente.

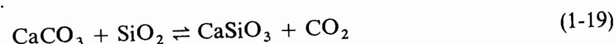
Uma outra previsão que podemos deduzir da regra de Le Chatelier refere-se ao efeito da pressão total sôbre um equilíbrio. Até aqui falamos sôbre o aumento ou diminuição da pressão parcial de um único gás e esta pressão foi tratada simplesmente como uma medida de concentração. Suponhamos agora que o equilíbrio foi estabelecido e a pressão total do sistema foi elevada. Como reagirá o equilíbrio a esta modificação? De acôrdo com a regra, a reação que tende a diminuir a pressão deverá ser favorecida. Será, evidentemente, a reação que conduzirá a um volume total menor. Assim, se o equilíbrio se estabeleceu entre água e gêlo, a temperatura de fusão dêste,



$$H_2O\ (\text{líquida}) \rightleftharpoons H_2O\ (\text{sólida})$$
$$\text{Densidade } 1{,}00 \qquad \text{Densidade } 0{,}92\ g/cm^3$$

e, se a pressão foi aumentada, a reação reversa será favorecida porque a água líquida tem volume específico menor (densidade maior) do que o gêlo. Esta é uma maneira prolixa de exprimir o conhecido fenômeno de que o gêlo pode ser derretido por aplicação de pressão.

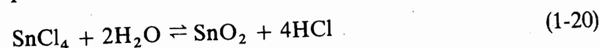
Os equilíbrios onde há gases são especialmente sensíveis a mudanças de pressão. Calcário em contato com granito é parcialmente convertido em volastonita de acôrdo com a seguinte reação:



$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftharpoons CaSiO_3 + CO_2 \qquad (1\text{-}19)$$

A reação envolve três sólidos e um único gás CO_2. A reação direta resulta num grande aumento de volume de forma que altas pressões tenderiam a impedir a formação de volastonita.

Quando ambas as reações de um equilíbrio contêm gases, o aumento de pressão favorecerá a reação que produz um gás ou uma mistura de gases com o menor volume. Isto pode ser fàcilmente previsto pelo número de moléculas gasosas indicadas pela reação (como uma conseqüência da lei de Avogadro a qual diz que um mesmo número de moléculas gasosas de qualquer espécie ocupam um mesmo volume, desde que os volumes sejam medidos em idênticas condições de pressão e temperatura). Por exemplo, uma hipótese relativa à formação de depósitos de cassiterita a partir de gases magmáticos é representada pela equação



$$SnCl_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SnO_2 + 4HCl \qquad (1\text{-}20)$$

Nas altas temperaturas de deposição da cassiterita, tanto $SnCl_4$ como H_2O estariam em estado gasoso, de maneira que a equação mostra três moléculas de gás num têrmo e quatro no outro. Conseqüentemente, a reação direta resultaria num aumento de volume e seria favorecida por pressões baixas.

Êstes exemplos mostram claramente que a regra de Le Chatelier é um método muito útil para prever qualitativamente os efeitos que as variações de temperatura, pressão total e concentração exercerão sôbre os equilíbrios. Vimos também como as variações de concentração podem ser tratadas quantitativamente por meio da equação das constantes de equilíbrio. Voltaremos mais tarde (Capítulo 8) ao problema de estabelecer regras quantitativas para as variações de temperatura e pressão total.

1-7. ESTABILIDADE

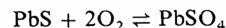
Um outro conceito será mencionado, qualitativamente agora e quantitativamente mais tarde. Trata-se da idéia da estabilidade química, amplamente utilizada nas discussões geológicas mas freqüentemente apresentada de forma ambígua.

Uma substância estável é aquela que não reage fàcilmente num determinado ambiente. O ouro, em condições normais, é estável, pois não é atacado sensìvelmente pelo ar ou pela maioria dos ácidos; o ferro é instável porque enferruja quando exposto ao ar. A água, a temperaturas normais, é um composto estável enquanto o TNT é um composto instável. A sanidina é uma forma de feldspato de potássio estável a altas temperaturas, enquanto que a adulária é uma forma estável a baixas temperaturas. A água em forma líquida, resfriada até −5°C é instável pois congela ràpidamente quando perturbada. Uma solução supersaturada de cloreto de potássio é instável pois a adição de um único grão do sal provocaria uma rápida cristalização em tôda a solução. Todos êstes são exemplos familiares do conceito de estabilidade.

A fim de tornar o uso do têrmo mais preciso torna-se necessário tomar duas precauções. Primeiramente, a estabilidade não tem sentido a não ser quando relacionada com determinadas condições externas. Dizer que "o ferro é instável" não tem sentido; sòmente misturas de ferro e ar ou ferro e ácido é que são instáveis. A água é bastante instável a temperaturas normais, mas a 4.000°C ela se decompõe espontâneamente em seus elementos. Dizemos com freqüência que a olivina é um mineral relativamente instável, baseados no fato de que ela se climatiza fàcilmente quando exposta ao ar e reage fàcilmente com a sílica a altas temperaturas; mas a olivina em si não é intrìnsecamente instável. Rochas metamórficas representam conjuntos de minerais estáveis sob certas condições de pressão e temperatura, mas instáveis quando estas condições mudam. Quando usamos o têrmo estabilidade, devemos lembrar que uma expressão condicional está implícita — estável *em relação a* determinadas condições de pressão e temperatura e determinados tipos de substâncias associadas.

Uma segunda precaução a ser tomada é que a estabilidade pode ser definida *em relação a equilíbrio ou velocidade de reação.* Ao discutir as misturas de H_2, Cl_2 e HCl, pode-se dizer que uma mistura rica em HCl é estável a temperaturas normais, enquanto que a mistura de H_2 e Cl_2 é estável acima de 2.000°C, baseados no fato de que o equilíbrio se desloca nessas direções quando a temperatura varia. Por outro lado, a mistura de H_2 e Cl_2 é aparentemente estável no escuro a temperaturas ambientes, pois não se pode perceber nenhuma reação, porém neste caso a estabilidade é devida à baixa velocidade da reação. Um exemplo semelhante é o da galena exposta ao ar. O mineral é, ao que parece, perfeitamente estável, pois pedaços de galena expostas ao ar em museus não apresentam nenhuma modificação mesmo após períodos prolongados. Por outro lado, afloramentos de veios que contêm galena freqüentemente contém anglesita substituindo completamente o sulfêto ou os restos próximos de sulfêto,

indicando que a galena é lentamente oxidada; trabalhos experimentais confirmam esta dedução, pois mostram que o equilíbrio da reação



$$PbS + 2O_2 \rightleftharpoons PbSO_4$$

é sensìvelmente deslocado na direção do sulfato a temperaturas normais. Daí, a estabilidade aparente da galena é um resultado da lentidão da oxidação, e, em têrmos de equilíbrio, a anglesita é um mineral mais estável. Esta dupla utilização da palavra estabilidade é freqüentemente uma fonte de ambigüidades.

A fim de evitar ambigüidades neste livro, a palavra "estabilidade" será utilizada sòmente no sentido de "estável em relação ao equilíbrio". Substâncias ou misturas de substâncias que parecem estáveis porque reagem lentamente serão chamadas de "metastáveis" ou "aparentemente estáveis". Tanto a estabilidade como a metastabilidade serão melhor compreendidas quando tivermos examinado as variações de energia em reações de equilíbrio (Capítulo 8).

1-8. CONVENÇÕES

Introduzimos neste capítulo várias convenções arbitrárias para tratar as constantes de equilíbrio. Estas convenções e algumas das definições mais importantes acham-se aqui repetidas para fácil referência.

1. Para uma reação reversível $aA + bB + \ldots \rightleftharpoons yY + zZ + \ldots$ a constante de constante de equilíbrio é definida como

$$K = \frac{(Y)^y (Z)^z \ldots}{(A)^a (B)^b \ldots}$$

2. K tem um valor definido para uma determinada equação química e não para uma determinada substância ou processo.
3. Os valôres de K são dados para uma temperatura de 25°C e uma pressão total de 1 atm, a não ser que outras temperaturas e pressões estejam especificadas.
4. As concentrações de gases na fórmula da constante de equilíbrio são expressas como pressões parciais em atmosferas.
5. As concentrações de solutos em soluções aquosas são expressas em mol de oluto por litro de solução (*molaridade ou concentração molar*, abreviadamente M), ou em mol de soluto por quilograma de água (*molalidade ou concentração molal*, abreviadamente m). Em soluções diluídas, a diferença entre os dois não é significativa para cálculos geológicos.
6. Concentrações de sólidos ou líquidos puros e de água em soluções aquosas líquidas estão incluídas nas constantes de equilíbrio e, conseqüentemente, não aparecem na fórmula.
7. Um equilíbrio é chamado *homogêneo* quando tôdas as substâncias reagentes acham-se numa mesma *fase*, *heterogêneo* quando elas se acham em duas ou mais fases. A maioria dos equilíbrios que apresentam interêsse para a geologia são heterogêneos.
8. Uma mistura é quìmicamente *estável* por se achar em equilíbrio ou porque as reações são lentas. Subentenda-se geralmente o primeiro significado, a não ser que o segundo seja expressamente especificado.

1-9. UMA PALAVRA SÔBRE A RESOLUÇÃO DE PROBLEMAS

A resolução de problemas matemáticos não é a finalidade principal dêste livro, mas é necessária uma certa fluência no manuseio de constantes de equilíbrio para a compreensão de argumentos geoquímicos. As observações a seguir sôbre certos tipos de problemas poderão ser úteis.

1. As constantes de equilíbrio e as concentrações iônicas nas soluções que têm importância para a geologia são, geralmente, números pequenos, que são melhor representados por expressões com expoentes negativos. Tais expressões podem ser escritas com expoentes inteiros (por exemplo, $2{,}5 \times 10^{-5}$) ou expoentes fracionários (por exemplo, $10^{-4{,}6}$). Às vêzes, uma das formas é mais conveniente do que a outra. Para converter de uma forma para outra, devem-se usar logaritmos e antilogaritmos. Por exemplo, $2{,}5 \times 10^{-5}$ pode ser escrita com um expoente fracionário como $10^{-4{,}6}$, pois

$$\log 2{,}5 \times 10^{-5} = \log 2{,}5 + \log 10^{-5} = 0{,}40 - 5 = -4{,}6$$

e o antilogaritmo de $-4{,}6$ é $10^{-4{,}6}$. Um segundo exemplo: $10^{-8{,}2}$ equivale a $6{,}4 \times 10^{-9}$, pois $\log 10^{-8{,}2} = -8{,}2 = 0{,}8 - 9$, cujo antilogaritmo é $6{,}4 \times 10^{-9}$. Com um pouco de prática, estas conversões tornam-se quase automáticas. Nos exemplos que serão apresentados a seguir, ambas as formas de expressão serão utilizadas.

2. Como os problemas de equilíbrio estão baseados em equações químicas, a primeira condição para equacionar um problema é assegurar-se de que a equação ou equações são exatas. Isto significa que cada equação: (1) deve ser dimensionada tanto com respeito ao número de átomos como às cargas, e (2) deve ser quìmicamente consistente para o ambiente especificado no problema. Equações químicas mal dimensionadas ou não considerando as condições reais do problema são as fontes mais comuns de erros na resolução de problemas.

3. Para um problema envolvendo um equilíbrio simples, geralmente a única equação necessária é a expressão da constante de equilíbrio. Isto deve ser feito cuidadosamente, seguindo as convenções resumidas na seção anterior; se as convenções forem negligenciadas, inúmeras confusões resultarão. O enunciado do problema fornece, então, relações suficientes entre as concentrações, de modo que sòmente uma delas pode ser tomada como incógnita e denominada "x". Por exemplo, na decomposição de HCl gás (Sec. 1-2), H_2 e Cl_2 devem ser produzidos em quantidades iguais e cada um pode ser denominado "x"; por isso a concentração do HCl remanescente é a pressão inicial menos "$2x$". Como outro exemplo, quando $CaSO_4$ é agitado numa solução 0,1 M de $CaCl_2$ (Sec. 1-5), a incógnita x conveniente é a solubilidade; estequiomètricamente isto é igual a $(SO_4^{=})$, e a concentração do Ca^{++} é "x" mais os 0,1 mol/litro já presentes na solução de $CaCl_2$.

4. Para um problema envolvendo diversos equilíbrios, é muitas vêzes mais conveniente escrever consecutivamente diversas equações com as diversas incógnitas e resolvê-las simultâneamente. Tais problemas serão ilustrados no Capítulo 2.

5. É característica desta espécie de problema que a equação dêsse modo obtida para a solução seja de difícil manuseio matemático, mesmo quando o problema original pareça razoàvelmente simples. Pràticamente sempre a equação resulta do segundo

grau, e equações do terceiro e quarto graus são comuns. Existem métodos algébricos para a resolução de tais equações, mas são trabalhosos e cansativos. Contudo, geralmente, soluções aproximadas podem ser obtidas de modo rápido através da observação de que alguns têrmos da equação são necessàriamente menores que outros de modo que podem ser desprezados. As soluções aproximadas podem ser refinadas por processo de aproximações sucessivas, mas para questões geológicas, e para muitas questões químicas, os refinamentos são usualmente desnecessários. A verdadeira perícia no manuseio das equações de constantes de equilíbrio está em sentir-se que aproximações são razoáveis, de modo que as soluções podem ser obtidas rápida e fàcilmente.

6. A solução de um problema não pode ter precisão maior do que a dos seus próprios dados. Se, por exemplo, o produto de solubilidade de anidrita fôsse $3{,}4 \times 10^{-5}$, cálculos matemáticos não restringidos pelo bom senso dariam para a solubilidade em água pura o valor $5{,}832 \times 10^{-3} M$. Como a constante de equilíbrio é dada sòmente com dois algarismos significativos, todos os algarismos depois dos dois primeiros na resposta não têm significado. Não sòmente a inútil precisão matemática deve ser evitada; em trabalhos geoquímicos é também infrutífero alcançar precisão além daquela que as condições naturais permitem. Suponhamos, por exemplo, que o produto de solubilidade da anidrita tenha sido medido muito precisamente, de modo que a solubilidade em água pura a 25°C possa ser seguramente fixada em $5{,}82 \times 10^{-3}$ ao invés de $5{,}80 \times 10^{-3} M$. Isto não teria nenhum significado geológico, porque nenhuma solução natural apresenta suficiente variação na temperatura e contém suficiente número de outros íons para variar a solubilidade de um valor maior que esta diferença.

7. Como as respostas são obtidas geralmente por aproximação e como se espera que as respostas sejam mais adequadas a situações geológicas que a situações de laboratório, é muito importante que, em problemas desta espécie, as respostas sejam verificadas quanto a absurdos. Uma vez que um problema tenha sido resolvido, três perguntas devem ser feitas: (1) Tem a resposta uma precisão razoável? (2) A solução exprime as equações matemáticas com um limite tolerável de precisão? (3) Seria a solução significativa em situações naturais, quando algumas variáveis não consideradas estão sempre presentes?

8. Os problemas neste livro são abordados mais pela sua aplicabilidade do que pela lógica. Os métodos de resolução são adaptados a cada problema e, tanto quanto possível, é dada ênfase às relações físicas mais do que à elegância matemática. As pessoas diferem na espécie de caminho matemático que podem seguir mais fàcilmente e algumas acharão preferível um desenvolvimento rigorosamente lógico. Para tais leitores recomendamos particularmente duas referências da lista do fim do capítulo: Garrels & Christ (1965) e Butler (1964).

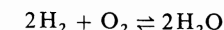
PROBLEMAS

As respostas de alguns dos problemas numéricos são dadas no Apêndice XII.

1. Uma mistura de hidrogênio e oxigênio à temperatura ambiente não reage de maneira apreciável, mas, quando em contato com uma chama ou uma faísca elétrica, explode violentamente quando os dois gases unem-se para formar água. Vapor

d'água é estável mesmo a altas temperaturas, dissociando-se em seus elementos numa proporção considerável sòmente acima de 1.500°C. A 2.000°C e 1 atm, sua dissociação é cêrca de 0,4%.

(*a*) Determine uma expressão para a constante de equilíbrio da reação



$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

(*b*) Calcule o valor da constante a 2.000°C.
(*c*) Se um excesso de hidrogênio fôr adicionado à mistura em equilíbrio a 2.000°C, como será afetado o equilíbrio?
(*d*) Se aumentarmos a pressão total de uma mistura em equilíbrio a 2.000°C, como será afetado o equilíbrio?
(*e*) Qual reação é exotérmica: a direta ou a inversa? Como, então, é afetada a composição de uma mistura em equilíbrio pelo aumento da temperatura?
(*f*) Uma mistura de hidrogênio e oxigênio é estável à temperatura ambiente?

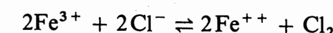
2. Estabelece-se equilíbrio quando excesso de CaF_2 é dissolvido heterogênea ou homogêneamente em água? Quais fases estão presentes?

3. O produto de solubilidade do $CaCO_3$ a 25°C é $4{,}5 \times 10^{-9}$.
(*a*) Calcule a solubilidade do $CaCO_3$, em água pura, a 25°C. Expresse a solubilidade em (1) mol por litro, (2) gramas de $CaCO_3$ por 100 ml, (3) partes por milhão (ppm) de Ca.
(*b*) Calcule a solubilidade de $CaCO_3$ numa solução de $0{,}05 M CaCl_2$ a 25°C,
(*c*) Qual é a relação entre $SO_4^=$ e $CO_3^=$ numa solução com $CaSO_4$ e $CaCO_3$ em equilíbrio?

4. A solubilidade de Ag_2SO_4 a 25°C é 0,8 g/100g H_2O. Calcule o produto de solubilidade.

5. A constante de equilíbrio para a Eq. (1-17) é 5×10^{43}. Calcule a pressão do oxigênio em equilíbrio com uma mistura de hematita e magnetita a 25°C. Quantas *moléculas* por litro esta representa?

6. A constante de equilíbrio para a reação



$$2Fe^{3+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2Fe^{++} + Cl_2$$

é aproximadamente 10^{-20}. Calcule a relação $(Fe^{++})/(Fe^{3+})$, no equilíbrio, para (*a*) $(Cl_2) = 1$ atm e $(Cl^-) = 1 M$, e (*b*) $(Cl_2) = 10^{-10}$atm e $(Cl^-) = 1 M$. Seria de se esperar que o cloro oxidasse Fe^{++} apreciàvelmente a temperatura ambientes? Poder-se-ia esperar que fôsse sentido o cheiro do Cl_2 numa solução de $FeCl_3$?

7. O produto de solubilidade do PbS é $10^{-27,5}$ e o do ZnS $10^{-23,8}$. Qual a relação entre (Pb^{++}) e (Zn^{++}) em equilíbrio com galena e esfalerita (blenda)? Se uma solução contivesse 1.000 vêzes mais Zn^{++} do que Pb^{++} e atravessasse uma mistura de sulfetos, a galena seria substituída pela esfarelita ou a esfarelita substituída pela galena?

8. Pelo seu conhecimento geral do comportamento químico e ocorrência geológica das substâncias seguintes, indique quais são estáveis e quais são metastáveis em temperaturas ambientes.

(*a*) Quartzo exposto ao ar.
(*b*) Magnetita exposta ao ar.
(*c*) Uma mistura de olivina e sílica.
(*d*) Uma mistura de caulinita e calcita.
(*e*) Petróleo exposto ao ar.
(*f*) Cassiterita exposta ao ar.
(*g*) Óxido de cálcio exposto ao ar.

9. Na Sec. 1-5, para a relação $(Ca^{++})/(Ba^{++})$ em equilíbrio com $CaSO_4$ e $BaSO_4$ foi determinado o valor $3{,}4 \times 10^5$. Quais são as concentrações de Ca^{++} e Ba^{++} na solução? Qual é a concentração de $SO_4^=$?

10. Suponhamos que uma solução esteja saturada com sulfato de cálcio, mas sem a presença de sulfato de cálcio sólido. Se adicionarmos uma pequena quantidade de uma solução bastante concentrada de um sal de cálcio mais solúvel (digamos, 1 *M* $CaCl_2$), será de se esperar a formação de um precipitado? Explicar.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

BUTLER, J. N., *Ionic Equilibrium, a Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1964. A base matemática para cálculos de equilíbrio, de um ponto de vista químico, é apresentada para muitas espécies de reações. O tratamento matemático não é difícil, e é suposto um menor conhecimento de físico-química do que no "Garrels & Christ". O mesmo autor e editor também publicaram um volume menor e mais barato, "Solubility and pH Calculations" que abrange vários tópicos do livro em referência.

GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Minerals, Solutions, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. O tratamento matemático de constantes de equilíbrio e reações importantes na geologia é feito com grande minúcia, com mais atenção ao rigor formal do que foi dada neste capítulo. É suposto um bom conhecimento prévio de físico-química.

PAULING, L., *College Chemistry*, 3.ª edição, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1964. Um excelente livro-texto elementar, com nível levemente mais avançado que "Sienko & Plane".

SIENKO, M. J., e R. A. Plane, *Chemistry*, 2.ª edição, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. Os assuntos abordados neste livro ou num livro-texto similar de química moderna devem ser familiares ao leitor. Sienko e Plane dão um tratamento elementar particularmente bom sôbre condições de equilíbrio e reação, além do necessário conhecimento prévio de química descritiva, métodos de balanceamento de equações e o manuseio simples de cálculos químicos.

2 ácidos e bases

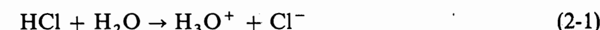
Os três têrmos: ácido, base e álcali são expressões muito antigas, utilizadas em trabalhos geológicos e químicos, mesmo antes do desenvolvimento moderno dessas ciências que ocorreu por volta dos fins do século XVIII. Com o aumento dos conhecimentos, por um lado quanto à origem das rochas, e, pelo outro, das reações químicas, o significado destas três palavras foi gradualmente modificado. Infelizmente, as mudanças na geologia e na química não foram as mesmas. O uso atual difere em diversos aspectos importantes, criando muita confusão na geoquímica, uma vez que não se sabe se um determinado autor usa-as no sentido químico ou no geológico.

Um dos objetivos dêste capítulo será o de desfazer esta confusão na nomenclatura, de modo que possamos usar as palavras ácido, base e álcali com seu significado preciso. Uma segunda finalidade é estender a discussão do equilíbrio químico, iniciada no primeiro capítulo, uma vez que êste conceito é uma ferramenta poderosa na sistematização do nosso conhecimento das reações ácido-base.

2-1. DEFINIÇÕES QUÍMICAS

Ácidos, desde o tempo de Robert Boyle (1663), têm sido descritos como substâncias de gôsto azêdo e com a propriedade de dissolver muitas substâncias, mudar a coloração de pigmentos vegetais, tais como o tornassol, e reagir com bases, formando sais. No comêço do século XIX foi demonstrado que o elemento básico comum a todos os ácidos é o hidrogênio. No final do mesmo século, como parte de sua teoria iônica, Arrhenius postulou que os ácidos diferem dos outros compostos de hidrogênio pela propriedade de dissociar-se parcialmente na água liberando íons de hidrogênio, H^+. Seguindo Arrhenius, os químicos da atualidade associam as propriedades ácidas de uma solução à presença de íons de hidrogênio livre.

No século atual, Brønsted e outros mostraram que êste conceito não pode ser correto, pois o H^+ não é nada mais do que um próton isolado, que por si só não poderia existir em presença de água. Ele necessitaria ser hidratado, formando o íon H_3O^+ (íon hidrônio), de forma que a ionização de um ácido seria representada por uma equação do tipo



$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- \qquad (2\text{-}1)$$

e não a formulação simplificada, apresentada por Arrhenius



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad (2\text{-}2)$$

De acôrdo com Brønsted, um ácido é uma molécula, ou um íon, capaz de fornecer H^+ a uma outra molécula ou íon [como o HCl fornece-o à H_2O na Eq. (2-1)]; em outras palavras, um ácido é um "doador de prótons". Outros químicos apresentaram objeções à representação de Brønsted, alegando que a água forma moléculas associadas do tipo $(H_2O)_2$ e $(H_2O)_3$ de maneira que o "íon hidrônio" também inclui $H_5O_2^+$ e $H_7O_3^+$, além do H_3O^+. Uma outra generalização tem sido sugerida pelos químicos, os quais gostariam de eliminar o têrmo hidrogênio da definição, descrevendo como "ácida" tôda a substância cujas moléculas podem reagir com pares de elétrons livres de outros compostos.

Estritamente falando, não existe uma definição química correta de ácido que seja suficientemente simples para uso corriqueiro. Felizmente, a despeito de suas diferenças aparentes, as várias definições fornecem interpretações consistentes e não

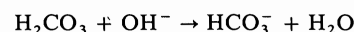
muito diferentes entre si das reações mais comuns. Podemos, pois, escolher a expressão mais conveniente para fins geológicos, sabendo que a mesma não é estritamente exata, mas a imprecisão incorrida é demasiadamente pequena para afetar a previsão geológica. Escolhemos pois a representação mais simples do tipo apresentado por Arrhenius [Eq. (2-2)]; definimos, então, um ácido como *uma substância contendo hidrogênio e que libera íons livres de hidrogênio quando dissolvida na água* e descrevemos as propriedades características dos ácidos como sendo as propriedades do íon hidrogênio.

A palavra *base* tem uma história semelhante. Por muito tempo foi usada vagamente para descrever substâncias cuja solução aquosa têm uma consistência saponífera, um gôsto amargo, a propriedade de neutralizar ácidos e reverter as mudanças de coloração que os ácidos produzem em pigmentos vegetais. Tais propriedades são encontradas numa grande variedade de substâncias, aparentemente não correlacionadas uma com a outra amônia, óxidos metálicos, carbonatos, hidróxidos e outros. Desde os tempos de Arrhenius, as propriedades comuns a tôdas as bases têm sido relacionadas com as do íon hidróxido, OH^-, e o têrmo é geralmente restrito a compostos como NaOH e $Ca(OH)_2$ que dissociam fornecendo diretamente êste íon:



$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{++} + 2OH^-$$

Brønsted descreveu o OH^- como sendo uma base em si e generalizou o têrmo incluindo todos os íons e moléculas que, como o OH^-, são capazes de associar-se com o H^+ ("receptores de prótons"). Na terminologia de Brønsted, uma reação de neutralização tal como



$$H_2CO_3 + OH^- \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

é descrita como uma transferência de um próton do doador (ácido) H_2CO_3 ao receptor (base) OH^-; na terminologia mais antiga de Arrhenius, uma base solúvel como o NaOH forneceu OH^- para reagir com ácido. Brønsted inclui na sua definição de bases substânciais tais como a amônia, NH_3, pois esta combina com H^+ para formar NH_4^+; o íon carbonato, $CO_3^=$, pois êste forma fàcilmente HCO_3^-; e íon sulfêto, $S^=$, pois forma HS^-. Como no caso dos ácidos, ambas as maneiras de descrever as bases são menos diferentes do que as aparências indicam. Para fins geológicos, a descrição de Arrhenius é mais conveniente; assim, definiremos base como *uma substância contendo o grupo* OH *que fornece* OH^- *quando dissolvida na água.* Descreveremos as propriedades características das bases como sendo as propriedades características do íon hidróxido.

Álcali é uma palavra de origem árabe usada para descrever o extrato amargo produzido pela lixiviação das cinzas de uma planta do deserto. Foi ampliada para incluir os sais de gôsto amargo que às vêzes se depositam nos lagos do deserto (principalmente a substância que chamamos de carbonato de sódio) e, mais tarde, outros compostos preparados a partir dêsses sais e de extratos de cinzas vegetais. Hoje em dia, refere-se geralmente a bases solúveis fortes tais como o NaOH, o KOH e o $Ba(OH)_2$, mas o seu emprêgo não é totalmente consistente. O adjetivo *alcalino* é pràticamente um sinônimo de *básico*, referindo-se a qualquer solução que contenha quantidades apreciáveis de OH^- ou qualquer substância capaz de formar tais soluções. O têrmo

"metal alcalino", daí derivado, refere-se ao grupo sódio, potássio, lítio, rubídio, césio, e o têrmo "metal alcalino-terroso" refere-se ao grupo cálcio, estrôncio, bário (freqüentemente incluindo também magnésio, berílio e rádio).

2-2 UTILIZAÇÃO GEOLÓGICA

As várias nuances de significado dadas pelos químicos a ácidos, bases e álcalis são suficientemente confusas, mas, na geologia, a situação é ainda pior.

Muitos óxidos não metálicos dissolvem-se na água formando ácidos (CO_2 e SO_3 são exemplos comuns), e os têrmos "óxido ácido" e "anidrido ácido" freqüentemente engloba óxidos não-metálicos, sejam ou não muito solúveis. Assim, o SiO_2 torna-se um "óxido ácido" e rochas contendo alto teor de SiO_2 tornam-se rochas "ácidas". Anàlogamente, o têrmo "óxido básico" é usado para qualquer óxido metálico, sem considerar se o mesmo é suficientemente solúvel de maneira a fornecer quantidades apreciáveis de OH^-, e rochas "básicas" são as que contêm um excesso de óxidos metálicos (especialmente MgO, FeO e CaO) em relação a SiO_2. Os óxidos de sódio e potássio, em terminologia geológica, são comumente chamados de "alcalinos" em lugar de básicos e rochas contendo quantidades excepcionalmente grandes dêsses óxidos são chamadas de alcalinas ou alcálicas.

Essa discrepância em relação à terminologia utilizada na química é uma parte da confusão, mas ainda não é tudo. Uma solução cuja análise indica uma preponderância dos aníons comuns como Cl^-, $SO_4^=$, HCO_3^- em relação aos cations comuns Na^+, K^+, Mg^{++}, Ca^{++} é forçosamente ácida (a não ser que se encontrem presentes cations não comuns em quantidade suficiente para completar a carga positiva), e, a partir dêsse fato, assume-se freqüentemente que a mera presença de íons como Cl^- e $SO_4^=$ (bem como F^-, Br^- e $H_2BO_3^-$) implica num meio ácido. Anàlogamente, uma solução contendo quantidades apreciáveis de Na^+ e K^+ é habitualmente descrita como alcalina, sem considerar a quantidade de OH^- ou H^+ presentes. Os têrmos base e básicos estão sujeitos a interpretações ainda mais amplas. Na análise das rochas, "base" pode se referir tanto a óxidos como a metais; "troca básica" e "frente básica" referem-se ao movimento de íons metálicos; raramente se sabe se "base" refere-se apenas a ferro e magnésio ou se também inclui cálcio, sódio e potássio. Assim, quando um geólogo fala de uma "solução alcalina", uma "zona de alteração ácida" ou um "meio básico", suas afirmações não são precisas, a não ser que os têrmos sejam mais exatamente delimitados.

Na geoquímica, as palavras ácido, base e álcali são utilizadas com grande freqüência e seria desejável que tivessem um significado mais preciso do que o atualmente compreendido pela terminologia geológica corrente. Aderiremos estritamente às definições químicas acima mencionadas, utilizando "ácido" sòmente com referência ao íon hidrogênio e "base" ao íon hidróxido. "Álcali" terá o significado de uma base forte, e "alcalino" será sinônimo de "básico", com exceção dos têrmos "metal alcalino" e "metal alcalino-terroso", que serão empregados no seu sentido corriqueiro. Em lugar de chamar uma rocha rica em quartzo de "acídica", nós a descreveremos como *félsica* ou *silícica.* Para rochas e minerais "básicos" usaremos o têrmo *máficos.* Rochas ricas em sódio e potássio continuarão a ser chamadas *alcalinas* ou *alcálicas*, pois não existem outros têrmos mais convenientes. Estas definições talvez não sejam as ideais, mas têm a vantagem de evitar as ambigüidades mais evidentes encontradas na literatura geológica.

2-3. O POTENCIAL HIDROGENÔNICO pH

Quando o HCl dissolve na água, a diferença de condutividade, o abaixamento da temperatura de congelamento e outras propriedades indicam que o ácido foi completamente ionizado:



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^- \qquad (2\text{-}2)$$

Esta equação sòmente representará um equilíbrio químico se o HCl não dissociado no lado esquerdo da equação fôr considerado como gás HCl no espaço acima da solução. Dentro da solução pròpriamente dita, não existem moléculas de HCl (ou sua concentração é negligenciável); a solução consiste simplesmente em íons hidrogênio e íons cloro. Nas concentrações que têm interêsse para a geologia, não há necessidade de considerar o equilíbrio entre íons e ácido não dissociado.

Anàlogamente, quando uma base forte como o NaOH é dissolvida na água, sua ionização é completa:



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^- \qquad (2\text{-}3)$$

Esta equação representa um equilíbrio apenas no caso de uma solução muito concentrada em contato com NaOH sólido. Nas situações geológicas, a solução de NaOH pode ser simplesmente considerada como íons independentes de Na^+ e OH^-.

A reação entre um ácido e uma base, chamada *neutralização*, é ilustrada na sua forma mais simples quando misturamos soluções diluídas de HCl e NaOH:



$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons H_2O + Na^+ + Cl^-$$

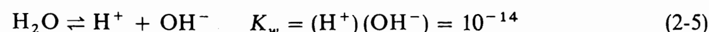
Ou, mais simplesmente, como o Na^+ e o Cl^- não são afetados,



$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \qquad (2\text{-}4)$$

Esta mesma equação representa a neutralização de qualquer ácido forte por uma base forte qualquer.

O que acontecerá quando uma solução, contendo exatamente 1 equivalente de ácido, fôr neutralizada de maneira cuidadosa, com exatamente 1 equivalente de base? À primeira vista, poderia parecer que todo o H^+ e o H^- foram utilizados de forma que a solução neutra não conteria nenhum dêsses íons. Experimentalmente, verificamos que isto não acontece, pois a própria água é ligeiramente ionizada. A reação indicada pela Eq. (2-4) dá-se até que o H^+ e o OH^- atinjam uma concentração igual de $10^{-7}M$, quando, então, a solução, por definição, é neutra. Em outras palavras, a constante de ionização da água é



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = (H^+)(OH^-) = 10^{-14} \qquad (2\text{-}5)$$

É uma coincidência conveniente, para simplicidade de cálculos, que o expoente indicado na Eq. (2-5), arredondado para −14 seja, na realidade, um número tão próximo de um número inteiro a 25°C. Um valor mais exato dêsse expoente seria −13,94, mas, para todos os efeitos práticos, a temperatura ambientes, o valor desta constante tão

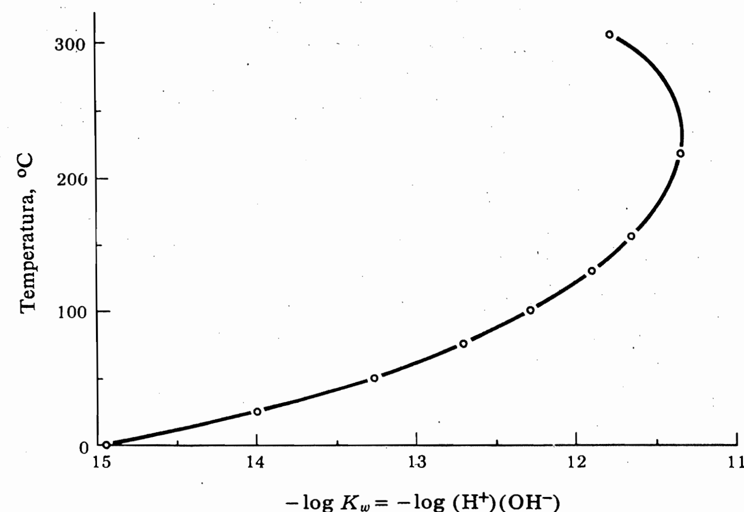


FIG. 2-1. *Variação da constante de ionização da água com a temperatura. Dados provenientes de Sillén (1964).*

importante é tomado sendo 10^{-14}. A variação desta constante com a temperatura é indicada na Fig. 2-1.

O produto $(H^+)(OH^-)$ é constante para tôdas as soluções aquosas e não sòmente para as neutras. Isto significa que o H^+ acha-se presente mesmo em soluções fortemente básicas e o OH^- em soluções fortemente ácidas — em concentrações mínimas, naturalmente, mas suficientes para manter o produto de (H^+) por (OH^-) igual a 10^{-14}. Segue-se daí que a acididade ou a alcalinidade de uma solução podem ser especificadas apenas pela concentração de H^+ ou de OH^-. Assim, uma solução $1N$ de um ácido forte conterá $1M$ de H^+, uma solução neutra conterá $10^{-7}M$ de H^+, e uma solução $1N$ de uma base forte conterá $10^{-14}M$ de H^+. (O símbolo N, "normal", representa equivalentes de ácido ou base por litro de solução). Desta forma, tôda a gama, desde ácidos fortes até bases fortes, pode ser expressa em têrmos de (H^+), como uma série de potências de 10. Podemos simplificar ainda mais esta representação descartando os 10 e usando sòmente o expoente, variando o sinal dêste de negativo para positivo. Os números assim obtidos são chamados valôres de pH. Numa linguagem mais formal, definiremos o pH de uma solução como o *logaritmo negativo da concentração de íons hidrogênio.* Uma solução $1N$ de um ácido forte tem um pH = 0, uma solução neutra pH = 7 e uma solução $1N$ de uma base forte pH = 14. Uma solução contendo $3 \times 10^{-4}M$ de H^+ tem um pH igual a 3,5; se contiver $10^{-5,3}M$ de OH^-, seu pH será 8,7.

Na natureza, a maioria dos pH observados situa-se entre 4 e 9. Correntes de água, nas regiões úmidas, apresentam geralmente valôres entre 5 e 6,5; nas regiões áridas, entre 7 e 8. A água do solo, principalmente se houver abundância de vegetação deteriorando, poderá apresentar um pH de 4 ou até ligeiramente inferior. A água do oceano tem normalmente um pH entre 8,1 e 8,3. Nos desertos, a água do solo ou dos

Em outros têrmos, "0,01M de H_2CO_3" significa "uma solução obtida dissolvendo-se 0,01 mol de CO_2 num litro d'água"; parte do ácido estará presente sob forma de íons, mas a designação 0,01M de H_2CO_3 refere-se à quantidade total dissolvida. Por outro lado, a expressão (H_2CO_3) na Eq. (2-11) representa a concentração de moléculas ácidas não-ionizadas, sòmente.

Uma outra equação pode ser armada para exprimir o fato de que a solução é elètricamente neutra, i. e., que a concentração de cargas positivas deve ser igual à concentração de cargas negativas:

$$(H^+) - (OH^-) + (HCO_3^-) + 2(CO_3^=) \qquad (2\text{-}12)$$

[O coeficiente antes da ($CO_3^=$) é necessário, pois cada mol de um aníon bivalente equivalente a 2 mol de carga negativa. Assim, quando x mol de $CO_3^=$ acham-se presentes, êles devem ser contrabalançados por $2x$ mol de H^+.] Uma outra relação que deve ser satisfeita em qualquer solução aquosa é a representada pela equação (2-5)

$$(H^+)(OH^-) = 10^{-14} \qquad (2\text{-}5)$$

Temos agora um conjunto de cinco Eqs. [(2-9), (2-10), (2-11), (2-12) e (2-5)] correlacionando cinco concentrações incógnitas (concentrações de H^+, OH^-, H_2CO_3, HCO_3^- e $CO_3^=$). As equações incluem três constantes determinadas experimentalmente (K_1, K_2, K_w) e a concentração de carbonato total, dada, 0,01M. Para determinar o pH basta resolver as cinco equações pelas regras comuns da álgebra, determinando o valor de (H^+).

Porém, um exame superficial das equações indica que o problema algébrico está longe de ser simples. Como notamos anteriormente, (Sec. 1-9), esta é uma situação comum em problemas baseados em constantes de equilíbrio: estabelecem-se equações simples relacionando as concentrações das substâncias em um equilíbrio e, então, percebe-se que o trabalho matemático necessário para resolver as equações é muito grande. Algumas vêzes, uma solução formal completa é necessária, mas, como regra, tenta-se evitar o trabalho matemático efetuando-se aproximações. Especialmente em problemas tratando de situações geológicas, onde grande precisão não seria necessária, métodos aproximados em geral fornecem soluções satisfatórias.

Assim, no presente exemplo, notamos primeiramente que K_2 é cêrca de 10.000 vêzes menor que K_1. Isto significa que a contribuição da segunda ionização, para a (H^+), é pequena comparada com a contribuição da primeira ionização. Desde que a única fonte de $CO_3^=$ na solução é a segunda ionização, poderíamos também supor que a concentração dêsse íon é pequena. Por isso, supomos, preliminarmente, que a ($CO_3^=$) nas Eqs. (2-11) e (2-12) é desprezível em comparação com (H_2CO_3) e (HCO_3^-). Uma segunda hipótese razoável é a de que a (OH^-) é pequena relativamente a (H^+), desde que iniciamos dissolvendo um ácido na água. Usando estas hipóteses, determinamos (H^+) igual (HCO_3^-) [da Eq. (2-12)], e, então, as Eqs. (2-9) e (2-11) tornam-se

$$\frac{(H^+)^2}{(H_2CO_3)} = 10^{-6,4} \qquad (2\text{-}13)$$

$$(H_2CO_3) + (H+) = 0,01 \qquad (2\text{-}14)$$

oásis poderá ter um pH igual a 9 ou mesmo superior. Os valôres mais baixos de pH encontrados na natureza foram constatados em soluções em contato com pirita em oxidação; nestes ambientes foram encontrados valôres inferiores a 0.

2-4. CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

Se compararmos soluções de ácidos sulfúrico e carbônico de mesma concentração ácida total, a solução de H_2SO_4 apresentará atividade ácida muito mais acentuada. Em comparação com uma solução 0,1M de H_2CO_3, uma solução 0,1M de H_2SO_4 tem um gôsto mais azêdo, um efeito mais acentuado em pigmentos indicadores e uma ação mais forte como solvente de metais. O ácido sulfúrico é, portanto, descrito como um ácido *forte*, e o ácido carbônico como ácido *fraco*. A diferença de comportamento é explicada como uma diferença no grau de ionização, com o H_2SO_4, em soluções diluídas, quase completamente dissociado em íons, e o H_2CO_3 apenas ligeiramente dissociado.

À primeira vista, poder-se-ia supor que a ionização de um ácido fraco como o H_2CO_3 poderia ser representada por uma reação de equilíbrio da forma



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^= \qquad (2\text{-}6)$$

A maneira como o pH se modifica durante uma neutralização gradativa indica, porém, que a reação é mais complexa. Todos os ácidos fracos contendo mais do que um átomo de H por molécula ionizam-se por etapas:



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad (2\text{-}7)$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^= \qquad (2\text{-}8)$$

Como outros equilíbrios, êstes podem ser equacionados em têrmos de constantes representando quocientes de concentrações:

$$\frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = K_1 = 10^{-6,4} = 4,2 \times 10^{-7} \qquad (2\text{-}9)$$

$$\frac{(H^+)(CO_3^=)}{(HCO_3^-)} = K_2 = 10^{-10,3} = 5,0 \times 10^{-11} \qquad (2\text{-}10)$$

Êste tipo particular de constante de equilíbrio é chamada *constante de ionização*, ou *constante de dissociação*. Note-se que aqui não podemos desprezar a concentração da substância não-ionizada, como fizemos com o sólido não dissolvido ao formular o produto de solubilidade (Sec. 1-5). As moléculas não-ionizadas [H_2CO_3 na Eq. (2-9) e HCO_3^- na equação (2-10)] estão presentes *na solução* e, òbviamente, sua concentração afeta a concentração de H^+. As constantes de ionização (Tabela VII-2 no apêndice) são importantes para comparar-se os graus de atividade de diferentes ácidos e para calcular os pH de várias soluções.

Para ilustrar o uso das constantes de ionização na determinação das concentrações de íon hidrogênio, vamos calcular o pH de uma solução 0,01M de H_2CO_3. O número indicativo da concentração, 0,01M, neste tipo de expressão, refere-se ao carbonato *total*, i. e.,

$$\Sigma CO_3 = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^=) = 0,01 \text{ mol/litro} \qquad (2\text{-}11)$$

O problema é então reduzido a duas equações e duas incógnitas. Estas poderiam ser determinadas diretamente sem muita dificuldade, mas devemos primeiramente verificar se sempre podemos evitar êste excèsso de trabalho matemático, assumindo uma terceira hipótese. O valor de K_1 mostra-nos que o H_2CO_3 é um ácido fraco; por isso a (H^+) proveniente de sua ionização é provàvelmente pequena comparada com a concentração de moléculas não-ionizadas. Supomos, portanto, que a (H^+) na Eq. (2-14) pode ser desprezada, e determinamos a (H_2CO_3) igual a 0,01. Nestas condições, a Eq. (2-13) pode ser resolvida diretamente, em têrmos de (H^+):

$$(H^+)^2 = 0{,}01 \times 10^{-6,4} \qquad (H^+) = 10^{-4,2}M \qquad pH = 4{,}2$$

As concentrações dos outros íons deverão ser, aproximadamente,

$$(HCO_3^-) = (H^+) = 10^{-4,2}M$$

$$(OH^-) = \frac{10^{-14}}{(H^+)} = 10^{-9,8}M$$

$$(CO_3^=) = \frac{10^{-10,3}(HCO_3^-)}{(H^+)} = 10^{-10,3}M$$

Uma solução obtida mediante tantas aproximações deve ser verificada substituindo-se as respostas em tôdas as equações iniciais:

$$10^{-4,2}\cdot\frac{10^{-4,2}}{0{,}01} = 10^{-6,4} \qquad (2\text{-}9)$$

$$10^{-4,2}\frac{10^{-10,3}}{10^{-4,2}} = 10^{-10,3} \qquad (2\text{-}10)$$

$$10^{-10,3} + 10^{-4,2} + 0{,}01 = 0{,}01 \qquad (2\text{-}11)$$

$$10^{-4,2} = 10^{-9,8} + 10^{-4,2} + 2 \times 10^{-10,3} \qquad (2\text{-}12)$$

As duas primeiras equações são igualdades perfeitas (como devem ser, em decorrência das hipóteses assumidas), mas as duas últimas não são, òbviamente, tão perfeitas. A Eq. (2-11) apresenta maior discrepância; esta resulta em dizer que 0,01006 = 0,01, ou que 1,006 = 1,000. O êrro é menor do que 1%, o qual, para a maioria dos objetivos geológicos (bem como para muitos objetivos químicos), é inconseqüente. As hipóteses assumidas estão portanto plenamente justificadas e uma solução mais exata, obtida pela resolução algébrica das cinco equações, forneceria uma precisão totalmente ilusória.

Sendo regra geral que a primeira constante de ionização de um ácido fraco é maior que a segunda por um fator de 10^4 a 10^6, devemos usar o mesmo raciocínio para qualquer ácido fraco:



$$H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^- \qquad (2\text{-}15)$$

$$(H^+) = (\Sigma A \times K_1)^{1/2} \qquad (2\text{-}16)$$

Portanto, para H_2S, com $K_1 = 10^{-7}$ e $K_2 = 10^{-13}$, a concentração de íons hidrogênio de uma solução $0{,}01M$ é

$$(H^+) = (0{,}001 \times 10^{-7})^{1/2} = 10^{-5}\,M$$

e o pH será 5,0

Ao utilizar-se uma fórmula aproximada como esta, deve-se estar atento às suas limitações. Quando muito, é válida sòmente para uma precisão de dois algarismos significativos para o pH. Quando K_1 é muito grande, digamos 10^{-1} ou 10^{-2} — em outras palavras, quando o ácido é só moderadamente fraco — (H^+) pode, sem mais, ser considerado pequeno comparado com (H_nA); as duas equações correspondentes às Eqs. (2-13) e (2-14) teriam, então, de ser resolvidas por substituição. Além disso, se um dos dois, K_1 ou Σ A fôr muito pequeno, as respostas não serão reais. Por exemplo, supondo que o cálculo prévio seja feito para $10^{-8}M$ H_2CO_3 ao invés de $10^{-2}M$. A Eq. (2-16) resulta

$$(H^+) = (10^{-8} \times 10^{-6,4})^{1/2} = 10^{-7,2}M$$

Isto está claramente errado, pois a ionização própria da água já fornece um valor maior, $10^{-7,0}M$. O pH teórico de tal solução deveria ser avaliado incluindo as Eqs. (2-12) e (2-5) no cálculo, mas isto raramente seria compensador. Qualquer solução geològicamente importante deveria conter suficiente material dissolvido adicional, de modo que seu pH pudesse ser determinado por outras reações e não pela quantidade diminuta de excesso de H_2CO_3.

Quão pequeno pode tornar-se Σ A antes que a resposta aproximada deixe de ser utilizável? Um bom modo de formar opinião sôbre êste limite é calcular o pH da água em equilíbrio com o CO_2 do ar atmosférico. O total de CO_2 dissolvido, como calculado no capítulo anterior (Sec. 1-4), é cêrca de $10^{-5}M$. O problema é pois idêntico com o acima, exceto que $\Sigma\, CO_3$ é agora $10^{-5}M$ ao invés de $10^{-2}M$. Da Eq. (2-16),

$$(H^+) = (10^{-5} \times 10^{-6,4})^{1/2} = 10^{-5,7}M$$

Efetuando uma verificação sôbre as aproximações, para constatar se êste número é razoável, notamos que $(CO_3^=)$ e (OH^-) são ainda suficientemente pequenos para serem desprezados com segurança, mas a terceira hipótese assumida, de que (H^+) é pequeno comparado com (H_2CO_3), não é mais tão óbvia. Se a (H^+) fôr $10^{-5,7}M$, então mais H_2CO_3 deverá ter ionizado, e a concentração remanescente de H_2CO_3 não-ionizado será $10^{-5} - 10^{-5,7}$, ou seja $10^{-5,1}\,M$, ao invés de $10^{-5,0}M$. Então, a Eq. (2-9) seria

$$\frac{10^{-5,7} \times 10^{-5,7}}{10^{-5,1}} = 10^{-6,4}$$

o que não é verdade. Se a terceira hipótese fôr ignorada, e se a Eq. (2-9) fôr resolvida como uma equação do 2.° grau,

$$\frac{(H)^2}{10^{-5} - (H^+)} = 10^{-6,4}$$

obter-se-á para (H^+) um valor mais preciso, $10^{-5,74}M$. Matemàticamente êste valor é melhor, mas a aparente precisão é suspeita, pois os expoentes dos valôres de K_1 e

ΣCO_3 são dados apenas para dois algarismos significativos. De qualquer modo, o valor do pH aproximado difere de 1% do valor do pH mais exato; mesmo que as concentrações sejam expressas com expoentes inteiros,

Aproximado: $2{,}0 \times 10^{-6}M$
Preciso: $1{,}8 \times 10^{-6}M$

a discrepância é apenas cêrca de 10% do valor. Para a maioria dos objetivos geológicos, isto está bem de acôrdo com os limites de tolerância. Nós concluímos, portanto, que o cálculo aproximado utilizando a Eq. (2-16), no caso de ácido carbônico, é razoável para concentrações à cêrca de $10^{-5}M$.

Em complementação a esta conclusão matemática, um resultado importante do cálculo é a demonstração de que água exposta ao CO_2 atmosférico a 25°C tem um pH de 5,7. Isto pressupõe, naturalmente, que a água não está em contato com outro material solúvel, o qual daria um pH diferente. Merece ser dada ênfase ao fato de que, embora a água pura tenha teòricamente um pH neutro igual a 7,0, êste valor do pH nunca é encontrado na superfície da Terra exceto quando a água contém material dissolvido que neutraliza o CO_2 dissolvido. Tôda a água normalmente considerada "pura", seja na natureza ou no laboratório, adquire um pH próximo de 5,7 se permanecer por um pequeno intervalo de tempo exposta ao ar.

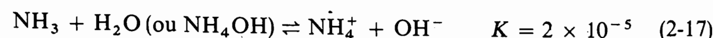
2-5. CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS

Anàlogamente aos ácidos, bases fortes e fracas podem ser distinguidas com base no seu grau de ionização. Uma base forte, como KOH, ioniza completamente:



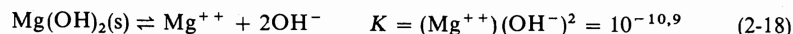
$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

No caso de concentrações de catíons costumeiramente encontradas em geologia, os hidróxidos de Li, Na, Rb, Cs, Sr e Ba podem também ser considerados bases solúveis fortes. Um exemplo de uma base solúvel fraca é a amônia:



$$NH_3 + H_2O\,(\text{ou } NH_4OH) \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K = 2 \times 10^{-5} \qquad (2\text{-}17)$$

A analogia com ácidos não pode ser, contudo, feita em tôda sua extensão porque todos os outros hidróxidos de interêsse geológico são apenas ligeiramente solúveis. Com uma boa aproximação, em muitos casos, a ionização de um hidróxido insolúvel pode ser considerada completa à medida em que o composto se dissolve:

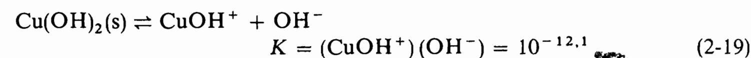


$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{++} + 2OH^- \qquad K = (Mg^{++})(OH^-)^2 = 10^{-10{,}9} \qquad (2\text{-}18)$$

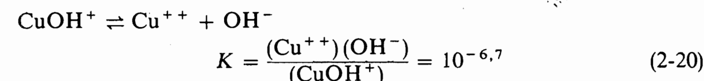
[O símbolo (s) adiante de $Mg(OH)_2$ significa "sólido"; a equação mostra o equilíbrio entre os íons na solução e o composto sólido.] Hidróxido de magnésio forma apenas uma solução básica fraca, mas isto se deve mais à insolubilidade do que à escassez de composto dissolvido para ionizar. Ou, em outras palavras, a constante de ionização de uma solução levemente básica é igual ao produto de solubilidade.

Na realidade, a situação não é tão simples. As bases ionizam em etapas, da mesma forma que os ácidos, e a explicação das várias reações de ionização resultam num complicado ramo da química inorgânica. Considere-se, por exemplo, o comportamento do hidróxido de cobre. Quando uma base é adicionada a uma solução de um sal cúprico,

forma-se um precipitado azul de $Cu(OH)_2$. Estudos detalhados de concentrações de cobre para vários valôres de pH mostram que êste composto ioniza em etapas:

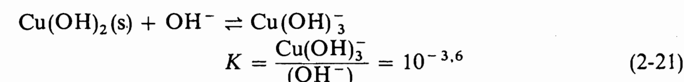


$$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons CuOH^+ + OH^- \qquad K = (CuOH^+)(OH^-) = 10^{-12{,}1} \qquad (2\text{-}19)$$



$$CuOH^+ \rightleftharpoons Cu^{++} + OH^- \qquad K = \frac{(Cu^{++})(OH^-)}{(CuOH^+)} = 10^{-6{,}7} \qquad (2\text{-}20)$$

Posteriormente, o hidróxido sólido pode reagir com OH^- numa pequena proporção (i. e., é levemente anfótero):

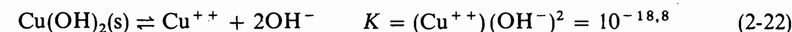


$$Cu(OH)_2(s) + OH^- \rightleftharpoons Cu(OH)_3^- \qquad K = \frac{Cu(OH)_3^-}{(OH^-)} = 10^{-3{,}6} \qquad (2\text{-}21)$$

Isto não encerra o assunto, pois o cobre pode formar íons adicionais em solução contendo mais do que um átomo de cobre por íon, por exemplo, $Cu_2(OH)_2^{++}$. E se certos aníons comuns estiverem presentes, o cobre forma também precipitados como $Cu_4(OH)_6SO_4$ e $Cu_2(OH)_3Cl$, além do simples $Cu(OH)_2$. Como se isso já não fôsse suficiente, o $Cu(OH)^2$ precipitado não é estável em contato com a solução, mas transforma-se, num período de alguns dias, num óxido levemente menos solúvel, o CuO. As constantes de equilíbrio são conhecidas, ao menos aproximadamente, para tôdas as reações relativas ao processo, de modo que as concentrações dos vários compostos de cobre podem ser calculadas para um dado pH, mas o cálculo algébrico torna-se complexo e enfadonho.

Não foram estudados todos os metais com esta profundidade, de modo que as informações necessárias para efetuar cálculos detalhados não são uniformes e possuem grande variação de qualidade. Algumas das melhores estimativas corriqueiras estão enumeradas no apêndice, Tabela VII-3, mas muitos valôres deverão, indubitàvelmente, ser alterados com o progresso da pesquisa. Em geral, constantes "totais" de ionização [supondo ionização completa sem etapas, como na Eq. (2-18)] são conhecidas com maior precisão do que as constantes para as reações das etapas intermediárias.

Cálculos simples para as constantes de ionização totais, em situações de interêsse geológico, muitas vêzes dão resultados que não diferem muito dos resultados obtidos com utilização das constantes individuais. Por exemplo, suponhamos estar interessados na solubilidade do $Cu(OH)_2$ numa solução cujo pH seja 6,0. A constante "total" é



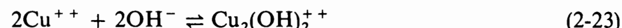
$$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{++} + 2OH^- \qquad K = (Cu^{++})(OH^-)^2 = 10^{-18{,}8} \qquad (2\text{-}22)$$

Com pH 6 a concentração de OH^- é $10^{-8}M$; conseqüentemente, a quantidade de Cu^{++} na solução seria calculada a partir desta constante como sendo $10^{-18{,}8}/10^{-16} = 10^{-2{,}8}M$. Agora, para efeito de comparação, efetuaremos o mesmo cálculo utilizando as constantes independentes para cada íon. As Eqs. (2-19) e (2-20) fornecem

$$(CuOH^+) = \frac{10^{-12{,}1}}{10^{-8}} = 10^{-4{,}1}M$$

$$\frac{(Cu^{++})}{(CuOH^+)} = \frac{10^{-6{,}7}}{10^{-8{,}0}} = 10^{1{,}3} = 20$$

Conseqüentemente, $(CuOH^+)$ é muito menor que a (Cu^{++}) e não contribui apreciàvelmente para a solubilidade do hidróxido. A contribuição do $Cu(OH)_3^-$ é também pequena, como evidenciado do valor de K na Eq. (2-21). Um íon como $Cu_2(OH)_2^{++}$ não é normalmente importante quando a (OH^-) é tão baixa, pois sua concentração varia com o quadrado da (OH^-):



$$2Cu^{++} + 2OH^- \rightleftharpoons Cu_2(OH)_2^{++} \qquad (2\text{-}23)$$

Por conseguinte, neste caso, o simples cálculo baseado na constante total de ionização fornece um valor preciso para a solubilidade do $Cu(OH)_2$.

Numa solução com pH 8, o resultado é menos satisfatório. Um cálculo aproximado da Eq. (2-22) agora fornece $(Cu^{++}) = 10^{-6,8}M$. As Eqs. (2-19) e (2-20), contudo, mostram que $(CuOH^+)$ é $10^{-6,1}M$, e a relação $(CuOH^+)/(Cu^{++})$ é $10^{0,7}$ ou cêrca de 5. O principal íon presente é, portanto, $CuOH^-$, e a solubilidade total é dada pela soma

$$(CuOH^+) + (Cu^{++}) = 10^{-6,1} + 10^{-6,8} = 10^{-6,0}M$$

Êste valor é maior do que a solubilidade estimada com base na constante total de ionização, por um fator de aproximadamente 6. Para alguns objetivos geológicos, uma discrepância desta ordem não é grave, mas, para valôres de pH maiores do que 8, a divergência torna-se tão grande que o resultado do cálculo simplificado é inútil.

Como segundo exemplo, considere-se a seguinte questão: qual o valor do pH correspondente à precipitação do $Cu(OH)_2$ se uma base fôsse lentamente adicionada a uma solução ácida de $10^{-4}M$ de Cu^{++}? Uma simples substituição na Eq. (2-22) fornece diretamente um valor aproximado de $10^{-7,4}M$ para a concentração de OH^- na qual o produto de solubilidade seria obtido, ou um pH de 6,6. Para considerar os detalhes do processo de precipitação, devemos supor que a adição gradual de OH^- conduziria primeiramente à formação de $CuOH^+$ e, depois, como segunda etapa, à precipitação do $Cu(OH)_2$. A Eq. (2-20) mostra-nos que os dois íons Cu^{++} e $CuOH^+$ terão concentrações iguais quando a (OH^-) atingir o valor $10^{-6,7}M$ (pH = 7,3). Evidentemente, a precipitação tem início antes que isto suceda, ou antes que muito $CuOH^+$ se tenha formado, o que significa que um exame detalhado de cada etapa não irá alterar significativamente o resultado final, Neste caso, o cálculo simplificado a partir da Eq. (2-22) é, novamente, suficiente.

Para outros hidróxidos metálicos, não existe, infelizmente, um critério que nos permita prever, a partir de um exame superficial das constantes, se o cálculo simplificado nos dará resultados satisfatórios do valor da constante total. De uma forma geral, o cálculo simplificado fornece valôres mais aceitáveis no caso de hidróxidos de metais bivalentes do que no de trivalentes, e melhores quando o pH é baixo do que no caso de pH alto. A melhor regra a ser seguida é usar as constantes para as reações em etapas, quando estas são dadas, como no caso dos ácidos, e usar as constantes gerais para cálculos de ordem de grandeza, quando as constantes separadas são incertas ou desconhecidas.

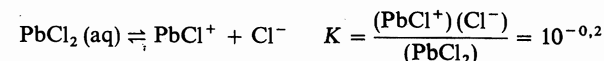
2-6. CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DOS SAIS

A maioria dos sais são completamente ionizados quando se dissolvem. As soluções de sais solúveis são tratadas nos cálculos como se elas consistissem inteiramente de íons independentes; as constantes de ionização de sais pouco solúveis são idênticas aos produtos de solubilidade. Alguns sais fazem exceção à esta regra geral, pois ionizam

parcialmente quando dissolvidos. Um bom exemplo é o cloreto de chumbo, para o qual as constantes de ionização mais importantes são



$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons PbCl_2(aq) \qquad K = [PbCl_2(aq)] = 10^{-3,0}$$



$$PbCl_2(aq) \rightleftharpoons PbCl^+ + Cl^- \qquad K = \frac{(PbCl^+)(Cl^-)}{(PbCl_2)} = 10^{-0,2}$$



$$PbCl^+ \rightleftharpoons Pb^{++} + Cl^- \qquad K = \frac{(Pb^{++})(Cl^-)}{(PbCl^+)} = 10^{-1,6}$$

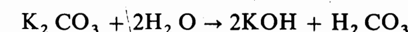
A não ser que a concentração do íon cloreto seja excepcionalmente alta (maior do que 0,01 M aproximadamente), estas constantes indicam que o Pb^{++} é, de longe, o tipo de chumbo mais abundante na solução, de maneira que esta dificuldade pode ser freqüentemente ignorada. Mas, em soluções de sais concentradas, como a água do mar ou águas responsáveis pela maioria dos depósitos de minérios, os complexos do tipo $PbCl^+$ e $PbCl_2$ (aq) podem ter um papel muito importante. As constantes de equilíbrio para a ionização parcial de alguns sais são dadas no apêndice, Tabela VII-4.

2-7. HIDRÓLISE

Definição

Alguns sais dissolvem na água formando soluções neutras, como, p.ex., NaCl, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$. Todos têm a propriedade comum de consistirem em um catíon de uma base forte e um aníon de ácido forte. Outros sais fornecem soluções preponderantemente ácidas ou básicas, ácidas se o catíon forma uma base fraca [p.ex., NH_4Cl, $Fe_2(SO_4)_3$] e básicas se o aníon forma um ácido fraco [p.ex., K_2CO_3, Na_2S]. A reação produzindo um excesso de H^+ ou OH^- nestas soluções é chamada *hidrólise*. Podemos formular as reações de hidrólise e prever até onde elas se darão por uma outra aplicação do raciocínio sôbre equilíbrios.

Hidrólise é uma palavra antiga, significando literalmente "quebra por meio da água". É uma herança de um período anterior da química, quando se acreditava que a água podia dividir um sal num ácido e numa base:



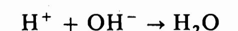
$$K_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2CO_3$$

Hoje em dia, descreveríamos a reação de outra forma, primeiramente separando os sais em íons, considerando depois que K^+ é insensível à água ou a outros elementos contidos na solução, concentrando nossa atenção no $CO_3^=$:

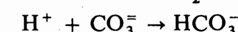


$$CO_3^= + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad (2\text{-}24)$$

Esta é a reação essencial na hidrólise de carbonatos. Não consideramos mais a água como a substância que dissolve o sal, mas como a substância que se liga a um dos íons do sal. A reação não se completa mas se estabelece ràpidamente o equilíbrio; a posição do equilíbrio é determinada pelo grau de ionização das duas substâncias H_2O e HCO_3^-. Na realidade, há uma competição pelo H^+ entre o $CO_3^=$ e o OH^- :



$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$



$$H^+ + CO_3^= \rightarrow HCO_3^-$$

Nesta competição, o OH^- leva uma grande vantagem, uma vez que o K para a primeira reação é 10^{14} e para a segunda apenas $10^{10,3}$ [os inversos dos K' nas Eqs. (2-5) (2-10)]. No entanto o $CO_3^=$ recebe uma quantidade suficiente de H^+ do OH^- para tornar a solução francamente básica.

A hidrólise de um sal como $Fe_2(SO_4)_3$ pode ser escrita



$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{++} + H^+$$

O $SO_4^=$ pode ser desprezado, pois é aníon de um ácido forte. Podemos visualizar a reação como sendo uma repartição de OH^- entre Fe^{3+} e H^+, levando o H^+ considerável vantagem, mas sendo o Fe^{3+} capaz de atrair suficiente quantidade de OH^- para tornar a solução francamente ácida. Portanto, em linguagem moderna, *hidrólise é a reação entre água e o íon de um ácido fraco ou de uma base fraca.* Quando sòmente um íon de um par hidroliza-se, como nos exemplos acima, a solução torna-se básica ou ácida; quando ambos os íons hidrolizam-se, seus efeitos podem anular-se mùtuamente, de modo parcial ou total, e tornar a solução pràticamente neutra.

Hidrólise de Na_2CO_3

O manuseio quantitativo da hidrólise é uma simples extensão do nosso trabalho com constantes de ionização. Admitamos, por exemplo, que precisamos saber o pH aproximado de uma solução 0,01M de Na_2CO_3. Estabelecemos a constante de equilíbrio para a equação (2-24)

$$K = \frac{(HCO_3^-)(OH^-)}{(CO_3^=)} \qquad (2\text{-}25)$$

Para calcular esta constante, lançamos mão de um artifício. Se o numerador e o denominador forem ambos multiplicados por (H^+), obtém-se

$$K = \frac{(HCO_3^-)(OH^-)(H^+)}{(CO_3^=)(H^+)} = \frac{(HCO_3^-)}{(CO_3^=)(H^+)}(OH^-)(H^+)$$

Isto é o produto de duas constantes por nós já conhecidas; a primeira é o inverso da constante da Eq. (2-10) e a segunda é a constante da Eq. (2-5). Então,

$$K_{hidrólise} = \frac{K_{água}}{K_{ionização}} = \frac{10^{-14}}{5{,}0 \times 10^{-11}} = 2{,}0 \times 10^{-4}$$

Então, se a solução não contiver outro carbonato além do Na_2CO_3, bem como nenhum outro HCO_3^- exceto o produzido pela hidrólise, poderemos estabelecer que (OH^-) é igual a (HCO_3^-) e que $(CO_3^=)$ é igual a $0{,}01-(HCO_3^-)$, ou $0{,}01-(OH^-)$. Em conseqüência,

$$K_{hidrólise} = \frac{(OH^-)^2}{0{,}01-(OH^-)} = 2{,}0 \times 10^{-4}$$

$$(OH^-)^2 + 2{,}0 \times 10^{-4}(OH^-) - 2{,}0 \times 10^{-6} = 0$$

Esta equação do segundo grau pode ser resolvida em têrmos de (OH^-), e daí o pH é imediatamente obtido.

Para resolver a equação, vamos, primeiro, como fazemos usualmente, procurar uma simplificação. Transpomos o terceiro têrmo para o lado direito da equação e tentamos eliminar o segundo têrmo e depois o primeiro, sucessivamente

$$(OH^-)^2 = 2{,}0 \times 10^{-6} \text{ da qual } (OH^-) = 1{,}4 \times 10^{-3}\,M$$

$$2{,}0 \times 10^{-4}(OH^-) = 2{,}0 \times 10^{-6} \text{ da qual } (OH^-) = 10^{-2}\,M$$

A segunda resposta é muito pouco provável, pois significaria que a hidrólise está por se completar. Para provar que está errada, podemos substituir

$$(10^{-2})^2 + 2{,}0 \times 10^{-4} \times 10^{-2} - 2{,}0 \times 10^{-6} = 10^{-4} = 0$$

a qual é claramente não verdadeira. Testamos, então, a primeira resposta:

$$(1{,}4 \times 10^{-3})^2 + 2{,}0 \times 10^{-4} \times 1{,}4 \times 10^{-3} - 2{,}0 \times 10^{-6} = 0$$

ou

$$2{,}0 \times 10^{-6} + 2{,}8 \times 10^{-7} - 2{,}0 \times 10^{-6} = 0$$

Esta é melhor, mas ainda não completamente verdadeira. Uma inspeção indica que (OH^-) deveria ser tomado um pouco menor que $1{,}4 \times 10^{-3}M$, de modo que os dois primeiros têrmos somassem mais que $2{,}0 \times 10^{-6}$. O método de tentativas indica que $1{,}3 \times 10^{-3}M$ é satisfatório. Neste caso a simplificação não poupou muito tempo; a mesma solução poderia ser obtida pràticamente no mesmo tempo utilizando a fórmula familiar para a equação do segundo grau.

Note que, na resolução dêste problema, utilizamos um método aproximado diferente daquele utilizado no cálculo do pH das soluções de H_2CO_3 (Sec. 2-3). Poderíamos ter usado o método anterior supondo, para iniciar, que o grau de hidrólise fôsse razoàvelmente pequeno (já que $K_{hidrólise}$ é pequeno), de modo que (OH^-) seria pequeno em comparação com o CO_3 não-hidrolizado. Então, na Eq. (2-25), $(CO_3^=)$ seria considerado aproximadamente igual ao total de carbonato, ou 0,01M, e a equação seria

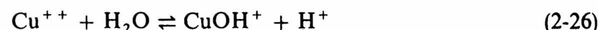
$$\frac{(OH^-)^2}{0{,}01} = 2{,}0 \times 10^{-4}.$$

Esta fornece a mesma resposta aproximada obtida anteriormente, e a mesma correção por tentativas seria necessária. Não faz diferença, naturalmente, qual método de aproximação é utilizado; como regra geral, na resolução de problemas de constantes de equilíbrio, há muitas maneiras de fazer aproximações que conduzam ao mesmo resultado.

Voltando ao problema iniciado, o valor $1{,}3 \times 10^{-3}M$ para (OH^-) significa que o íon carbonato numa concentração de 0,01M está cêrca de 13% hidrolizado. Desde que $1{,}3 \times 10^{-3} = 10^{-2,9}$, o pH da solução é $14 - 2{,}9$ ou 11,1. Portanto uma solução diluída de um carbonato solúvel é fortemente alcalina.

Hidrólise de $CuSO_4$

Como exemplo de hidrólise de um cation, consideremos uma solução $10^{-4}M$ de $CuSO_4$. A reação de hidrólise é



$$Cu^{++} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^{+} + H^{+} \qquad (2\text{-}26)$$

para a qual uma constante de equilíbrio pode ser estabelecida

$$K = \frac{(CuOH^+)(H^+)}{(Cu^{++})} = \frac{(CuOH^+)}{(Cu^{++})(OH^-)}(H^+)(OH^-)$$

Nesta expressão, a multiplicação do numerador e do denominador de K por (OH^-) torna possível calcular a constante como o produto do inverso da constante da Eq. (2-20) pela constante de ionização da água [Eq. (2-5)]:

$$K = \frac{1}{10^{-6,7}}\,10^{-14} = 10^{-7,3}$$

Se não existir nenhuma outra fonte de Cu^{++} ou H^+ na solução, poderemos estabelecer $(CuOH^+) = (H^+)$ e $(Cu^{++}) = 10^{-4} - (H^+)$, donde

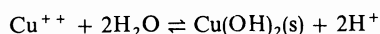
$$K = \frac{(H^+)^2}{10^{-4} - (H^+)} = 10^{-7,3}$$

e, portanto,

$$(H^+)^2 + 10^{-7,3}(H^+) - 10^{-11,3} = 0$$

Uma solução aproximada é $(H^+) = 10^{-5,7}M$; em conseqüência, o pH de $CuSO_4$ $10^{-4}M$ é cêrca de 5,7.

Para esta espécie de problema é preferível considerar a ionização do hidróxido por etapas [Eq. (2-20) preferivelmente à Eq. (2-22)]. Se a hidrólise estabeleceu-se apresentando a formação de $Cu(OH)_2$ ao invés de $CuOH^+$,



$$Cu^{++} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s) + 2H^+$$

o pH calculado seria 6,6. A discrepância entre êste valor e o mais preciso, 5,7, é incômodamente grande, e é, òbviamente, mais real apresentar a hidrólise caminhando só no sentido da formação de $CuOH^+$, já que não aparece $Cu(OH)_2$ sólido em soluções de sulfato de cobre.

Equação Geral para Hidrólise

Dêstes exemplos surge a generalização de que qualquer constante de hidrólise pode ser obtida através da divisão da constante de ionização da água (que é dominante se o coeficiente de H^- ou OH^- fôr maior que 1) pela constante de ionização do ácido fraco ou da base fraca que é formada na reação de hidrólise:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad \text{ou} \quad K_h = \frac{K_w}{K_b} \qquad (2\text{-}27)$$

Pode-se generalizar também que soluções simples de qualquer sulfêto solúvel ou carbonato solúvel serão necessàriamente alcalinas, e que soluções simples de sais dos metais pesados comuns [por exemplo, $FeCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, $NiSO_4$] serão necessàriamente ácidas, em virtude da analogia das reações de hidrólise das Eqs. (2-24) e (2-26). Veremos a utilidade destas generalizações na discussão de muitos processos geológicos nos quais a hidrólise tem um papel importante.

2-8. ESTIMATIVAS DE CONCENTRAÇÕES IÔNICAS

Numa solução com um dado pH, sabendo-se que existe carbonato dissolvido, êle se apresentará em maior quantidade sob a forma de H_2CO_3, HCO_3^-, ou $CO_3^=$? Se a solução contiver ferro férrico, estará êle principalmente sob a forma de Fe^{3+}, $FeOH^{++}$, ou $Fe(OH)_2^+$? Zinco dissolvido estaria sob a forma de íons positivos (Zn^{++} ou $ZnOH^+$) ou sob a forma de íons negativos $Zn(OH)_4^=$ e $Zn(OH)_3^-$? Esta é uma espécie de pergunta muitas vêzes encontrada na geoquímica e fàcilmente respondida se as constantes de equilíbrio forem conhecidas.

A distribuição das formas de carbonato servirá como exemplo conveniente. Para começar, sabemos, de um modo qualitativo geral, que carbonato dissolvido deve existir principalmente como H_2CO_3 em soluções ácidas, como $CO_3^=$ em soluções básicas, e como HCO_3^- em algumas faixas intermediárias. Para fixar os limites, escrevemos as equações para as duas constantes de ionização [Eqs. (2-9) e (2-10)] na forma

$$\frac{(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = \frac{10^{-6,4}}{(H^+)} \quad \text{e} \quad \frac{(CO_3^=)}{(HCO_3^-)} = \frac{10^{-10,3}}{(H^+)}$$

Destas expressões, as concentrações de HCO_3^- e H_2CO_3 podem ser iguais quando (H^+) tem um valor numèricamente igual a K_1, e as concentrações de $CO_3^=$ e HCO_3^- são iguais quando $(H^+) = K_2$. Por isso podemos imediatamente afirmar que H_2CO_3 é a espécie de carbonato dominante em tôdas as soluções com pH menor que 6,4 ou (H^+) maior que $10^{-6,4}M$, HCO_3^- é dominante na faixa de pH de 6,4 a 10,3 e $CO_3^=$ é dominante para valores do pH acima de 10,3. Estas regras persistem para qualquer solução, independentemente de serem diluídas ou concentradas, bem como de outros solutos que possam estar presentes.

Suponhamos agora que seja dada também a concentração analítica total de carbonato, por exemplo, $0{,}001M$. Numa solução cujo pH seja 6,4 as concentrações de H_2CO_3 e HCO_3^- deverão ser, cada uma, a metade dêste valor, ou $0{,}0005M$, e a concentração de $CO_3^=$ será muito pequena; para pH 10,3 as concentrações de $CO_3^=$ e HCO_3^- serão ambas $0{,}0005M$ e (H_2CO_3) será muito pequena. Para valôres de pH bem abaixo de 6,4 (H_2CO_3) é efetivamente $0{,}001\,M$; para valôres de pH bem acima de 10,3, $(CO_3^=)$ é $0{,}001\,M$; e, numa boa parte da faixa intermediária, (HCO_3^-) é $0{,}001\,M$.

Muitas vêzes, é desejável conhecer as concentrações de tôdas as três espécies de carbonato numa dada solução, mesmo quando uma ou duas possam ser muito menores. Por exemplo, quais são as concentrações de $CO_3^=$ e H_2CO_3 numa solução contendo $0{,}001\,M$ de carbonato totalmente dissolvido e tendo um pH 8,0? Esta é uma faixa intermediária, onde a maioria do carbonato dissolvido existe como HCO_3^-,

de modo que para êste íon pode ser dada uma concentração de aproximadamente 0,001 M. Então a equação para K_2 [Eq. (2-10)] resulta

$$\frac{(CO_3^=)}{0{,}001} = \frac{10^{-10,3}}{(H^+)}$$

e a equação para K_1 [Eq. (2-9)]

$$\frac{0{,}001}{(H_2CO_3)} = \frac{10^{-6,4}}{(H^+)}$$

Se (H^+) fôr $10^{-8}M$, estas equações fornecerão $(CO_3^=) = 10^{-5,3}M$ e $(H_2CO_3) = 10^{-4,6}M$.

Para generalizar êstes resultados, é conveniente reescrever as duas equações na forma logarítmica:

$$\log\ (CO_3^=) - (-3) = -10{,}3 - \log\ (H^+)$$
$$(-3) - \log\ (H_2CO_3) = -6{,}4 - \log\ (H^+)$$

Estas podem ser simplificadas para

$$\log\ (CO_3^=) = -13{,}3 + pH$$
$$\log\ (H_2CO_3) = 3{,}4 - pH$$

Se construirmos agora um gráfico de log $(CO_3^=)$ em função de pH, obteremos uma reta de inclinação unitária positiva, e para log(H_2CO_3) obteremos uma reta de inclinação unitária negativa. Estas relações mantêm-se em tôda a faixa de pH na qual HCO_3^- tem concentração aproximadamente igual a 0,001 M, em outras palavras, de 7,0 a 9,5, a grosso modo. Equações análogas podem ser estabelecidas para outras faixas de pH, fornecendo um gráfico conjugado, apresentado na Fig. 2-2. O diagrama foi feito para

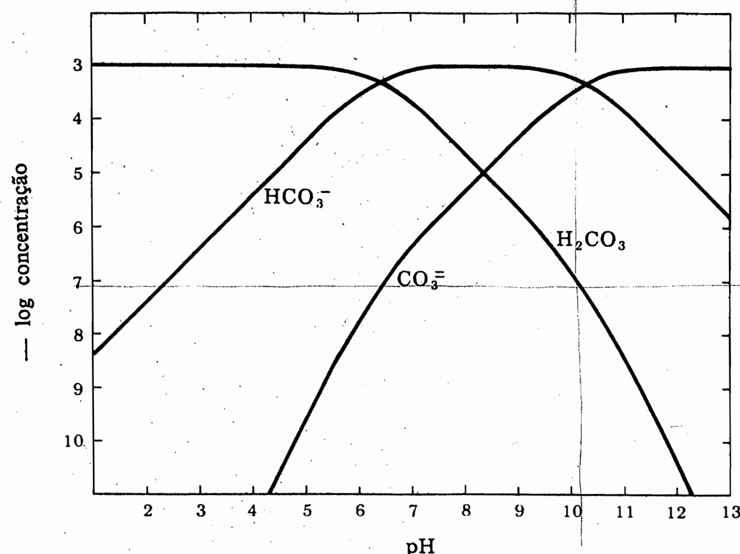


FIG. 2-2. *Concentrações das espécies carbonato a 25°C, em soluções com carbonato dissolvido total = 0,001 M.*

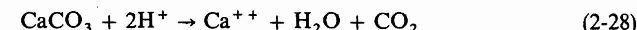
uma concentração total de carbonato de 0,001 M, mas pode ser utilizado para qualquer outra concentração desejada pelo simples deslocamento da escala vertical para cima ou para baixo. No diagrama, as concentrações de cada uma das três espécies de carbonato podem ser lidas na interseção da linha própria de cada um com a linha vertical passando pelo valor do pH. Um diagrama análogo para soluções de sulfêto é dado na Fig. 2-3.

Os dois ácidos H_2CO_3 e H_2S são os ácidos fracos mais importantes em situações geológicas, e um entendimento das relações dos dois ácidos e seus íons, como resumido nas Figs. 2-2 e 2-3, é essencial ao trabalho geoquímico com soluções naturais. Diagramas análogos podem ser construídos para outros ácidos fracos, e raciocínios análogos podem ser aplicados para outros solutos que podem existir em espécies diferentes.

2-9. EQUILÍBRIOS DE CARBONATOS

Como outra ilustração do uso de raciocínio em têrmos de equilíbrio, consideraremos agora as relações entre ácido carbônico e minérios de carbonatos. Estas relações determinam as condições sob as quais rochas de carbonato formam-se ou dissolvem-se e também as condições de formação de ganga de minérios de carbonatos em veios. Aqui, a discussão limitar-se-á a considerações qualitativas, e a um único carbonato — o carbonato de cálcio, que é, seguramente, o carbonato mais abundante na natureza. No próximo capítulo, faremos o tratamento mais quantitativo e faremos sua extensão para outros minérios comuns de carbonatos.

Um ácido forte dissolve carbonato de cálcio segundo a corriqueira reação



$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{++} + H_2O + CO_2 \qquad (2\text{-}28)$$

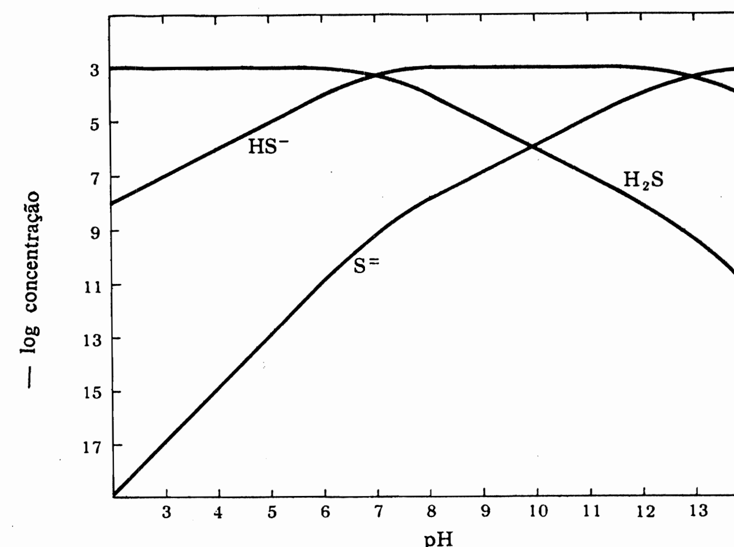


FIG. 2-3. *Concentrações das espécies sulfêto a 25°C, em soluções com sulfêto dissolvido total = 0,001 M.*

Se a concentração do ácido fôr pequena, uma equação mais precisa será



$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{++} + HCO_3^- \qquad (2\text{-}29)$$

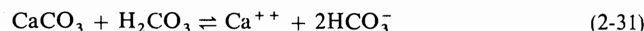
indicando que H^+ retira $CO_3^=$ do Ca^{++} para formar o ácido mais fraco (pouco ionizado) HCO_3^-. Estas reações teriam lugar na natureza, por exemplo, quando soluções fortemente ácidas provenientes da erosão de pirita entram em contato com calcário. As reações podem ter seu sentido invertido por qualquer processo que utilize mais H^+; por exemplo, se uma base fôr adicionada,



$$Ca^{++} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O \qquad (2\text{-}30)$$

É bastante evidente que a solubilidade do $CaCO_3$ é em grande parte determinada pelo pH do seu meio ambiente. Através da determinação das constantes de equilíbrio para as reações acima, poderíamos expressar esta dependência quantitativamente, mas, de início, será mais útil formar uma opinião sôbre as relações qualitativas.

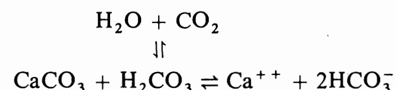
Sob condições naturais a dissolução do carbonato de cálcio é um pouco mais complicada, pois os ácidos envolvidos são usualmente fracos ao invés de fortes. Quando o calcário se dissolve em ácido carbônico, por exemplo, o processo global pode ser sintetizado pela equação



$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2HCO_3^- \qquad (2\text{-}31)$$

Note que os dois íons HCO_3^- são provenientes de fontes diferentes: um é simplesmente liberado pela ionização do H_2CO_3, e o outro é formado pela reação do H^+ do ácido com $CaCO_3$, como indicado pela Eq. (2-29). A Eq. (2-31) é a reação essencial para uma compreensão do comportamento do carbonato na natureza. Reações diretas indicam o que sucede quando o calcário é exposto ao ar atmosférico, quando calcário é dissolvido formando cavernas, ou quando mármore é dissolvido por soluções que contêm minérios, nas paredes de uma fissura. O processo inverso representa a precipitação do carbonato de cálcio no mar, bem como cimentação de material em rochas sedimentárias, ou quando gôtas evaporam na extremidade de uma estalactite.

O efeito do pH na solubilidade está indicado tanto pela Eq. (2-31) como pelas equações mais simples que a precedem. Para pH baixos, quando a maior parte do carbonato dissolvido está na forma de H_2CO_3 (Fig. 2-2), a reação direta é favorecida; para altos pH, a reação inversa conduzindo a uma precipitação é favorita, pois OH^- reage preferencialmente com o ácido forte, H_2CO_3, ao invés de reagir com o ácido fraco HCO_3^-. A equação indica também que a posição de equilíbrio (e em conseqüência a solubilidade) depende da pressão do CO_2 sôbre a solução, já que esta pressão contribui para a determinação da concentração do H_2CO_3 dissolvido:



$$\begin{array}{c} H_2O + CO_2 \\ \downarrow\uparrow \\ CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2HCO_3^- \end{array}$$

Qualquer processo que aumente a quantidade de CO_2 disponível para a solução faz que mais $CaCO_3$ seja dissolvido; qualquer processo que diminua a quantidade de CO_2 ocasiona a precipitação de $CaCO_3$. Alguns dos processos naturais importantes que afetam a solubilidade do $CaCO_3$ através da mudança da posição de equilíbrio da Eq. (2-31) estão descritos nos parágrafos seguintes.

Mudanças de Temperatura

A solubilidade do $CaCO_3$ em água pura diminui um pouco com o aumento da temperatura. Isto é oposto ao comportamento da maioria dos sais; a conseqüência geral do aumento de temperatura é a de dar solubilidades maiores, mas certos carbonatos e sulfatos são exceções. Além dêste efeito, a solubilidade do $CaCO_3$ em água natural diminui a temperaturas maiores, pois o CO_2, como qualquer outro gás, é menos solúvel em água quente do que em água fria. Em geral, a solubilidade dos carbonatos é mais influenciada pela variação da solubilidade do CO_2 do que pelo coeficiente de temperatura da própria solubilidade. Como uma ilustração do efeito da temperatura, $CaCO_3$ dissolve-se a grandes profundidades no oceano, onde a água é continuamente fria, mas precipita próximo à superfície, especialmente nos trópicos, onde a água é morna.

Mudanças de Pressão

O efeito da pressão em si, independentemente de seu efeito sôbre o CO_2, é o de aumentar ligeiramente a solubilidade do $CaCO_3$. Quando as pressões são muito grandes, o efeito da pressão pode ser substancial; em regiões profundas do oceano, por exemplo, apenas a pressão pode aumentar a solubilidade cêrca de duas vêzes seu valor na superfície. A maior razão para uma influência da pressão em situações próximas da superfície, entretanto, é a variação da quantidade de CO_2 dissolvido quando a pressão do gás no meio ambiente muda. Teòricamente mesmo variações barométricas cotidianas teriam um efeito sensível na solubilidade, e a produção localizada de CO_2 em quantidades anormais, digamos por um incêndio numa floresta, uma instalação industrial, ou uma erupção vulcânica, ocasionariam um acentuado aumento temporàriamente. Mas a circulação do ar atmosférico é tão efetiva na manutenção da uniformidade da pressão parcial do CO_2 que êste fator é, provàvelmente, menos importante que os outros.

Atividades Orgânicas

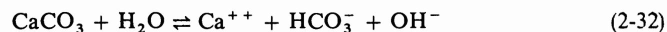
Muitos organismos utilizam carbonato de cálcio na construção de seus invólucros. Exatamente como êles executam isto, não é conhecido ao certo, mas êles florescem em maior número em água próxima da saturação com $CaCO_3$, onde a mínima variação do pH é suficiente para ocasionar a precipitação. Plantas verdes podem causar precipitação do $CaCO_3$ indiretamente, pela remoção do CO_2 da água no processo da fotossíntese. Algas verdes abundantes nas águas tépidas dos Bancos de Areia das Bahamas, por exemplo, contribuem para a precipitação do lôdo calcário e da areia os quais recobrem êsses bancos.

Decomposição

A decomposição de matéria orgânica na presença de ar ou de água contendo ar dissolvido fornece CO_2 em grandes quantidades e em conseqüência torna o $CaCO_3$ nas proximidades mais solúvel. Se a presença de ar fôr restringida ou totalmente evitada, os processos de decomposição serão mais complicados e o efeito na solubilidade do $CaCO_3$ não será previsível. Qualquer quantidade de CO_2 ou de H_2S produzida torna a água ácida e tende a aumentar a solubilidade; por outro lado, a amônia é um produto comum da decomposição e tem efeito contrário. Medições do pH em

águas estagnadas sugerem que decomposições anaeróbicas, na maioria das vêzes, tendem a aumentar a acidez, mas o efeito pode ser diferente para diferentes temperaturas e diferentes espécies de matéria orgânica.

O ácido carbônico, como êstes diversos exemplos indicam, é importante no contrôle da solubilidade do $CaCO_3$ na maioria das situações naturais, mas êste composto é um pouco solúvel mesmo em água não contendo CO_2 :



$$CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{++} + HCO_3^- + OH^- \quad (2\text{-}32)$$

Esta é uma reação de hidrólise, possìvelmente porque o HCO_3^- é um ácido tão fraco (ou porque a ligação $H - CO_3$ é tão forte). Mesmo a pequena quantidade de $CO_3^=$ produzido pela dissolução da $CaCO_3$ pode tomar um pouco do H^- do OH^- da água. A reação, naturalmente, não pode realizar-se numa proporção tão grande no sentido direto quanto à reação correspondente para um carbonato solúvel [Eq. (2-24)], pois aqui a reação inversa é facilitada pela insolubilidade do $CaCO_3$. Mas a reação realiza-se em proporção suficiente para tornar a água em contato com os carbonatos consideràvelmente básica. Na natureza, a maioria das soluções aquosas estão expostas ao CO_2 atmosférico e isto torna a hidrólise complexa; experimentalmente foi descoberto que água contendo $CaCO_3$ em suspensão e deixada exposta ao ar adquire um pH de aproximadamente 8.

Em resumo, a solubilidade dos carbonatos na natureza é controlada por equilíbrios consideràvelmente simples envolvendo H_2CO_3, HCO_3^- e água. O equilíbrio principal [Eq. (2-31)] é muito sensível a variações da quantidade de CO_2 dissolvido, e isto depende de várias influências. Grande parte da água de superfície e da água subterrânea são próximas da saturação com $CaCO_3$, e tais águas podem ambas dissolver ou precipitar o carbonato, dependendo de pequenas alterações nas condições externas. Mesmo a hidrólise de carbonatos bastante insolúveis é suficiente para tornar as soluções com êles em contato levemente básicas.

2-10. AMORTECEDORES

O pH de uma amostra de água do mar próxima da superfície está quase sempre compreendido no estreito intervalo 8,1 a 8,3. Em alguns locais e temporàriamente êle pode afastar-se desta faixa, mas, em geral, o pH mantém-se surpreendentemente constante. Em laboratório, uma amostra de água do mar parece resistir à mudança do pH quando um ácido ou uma base é deliberadamente adicionada. Se, digamos, um litro de água do mar e um litro de água destilada forem colocados lado a lado e se algumas gôtas de HCl forem adicionadas a cada um, a água destilada apresentará um pH 2 ou 3, enquanto que o da água do mar permanecerá próximo a 8. De onde vem esta capacidade de manter a concentração de íons hidrogênio e hidróxido pràticamente constante?

Para uma resposta, observemos uma vez mais as reações de equilíbrio. Iniciaremos, contudo, com um sistema mais simples que a água do mar, uma solução contendo aproximadamente $0{,}01M$ H_2CO_3 e $0{,}01M$ $NaH=CO_3$. Esta mistura, determina-se experimentalmente, comporta-se como água do mar por apresentar pequena tendência de alterar seu pH quando algumas gôtas de ácido ou base são adicionadas. Quais são as principais substâncias presentes na solução? Uma é Na^+, mas ela não precisa ser considerada, pois não reage com os ácidos e bases comuns. As outras duas principais substâncias são HCO_3^- e o H_2CO_3 não-ionizado, ambas presentes com concentrações de cêrca de $0{,}01M$, pois suas reações de ionização e hidrólise são por demais

insignificantes para afetar apreciàvelmente suas concentrações. Da Fig. 2-2 vemos que uma solução com quantidades iguais de H_2CO_3 e HCO_3^- deveria ter um pH 6,4. Podemos obter o mesmo valor da Eq. (2-9):

$$(H^+) = \frac{(H_2CO_3)}{(HCO_3^-)} K_1 = \frac{0{,}01}{0{,}01} K_1 = K_1 = 10^{-6{,}4}M \quad (2\text{-}33)$$

Agora, quando ácido é adicionado, o H^+ reage com o HCO_3^- :



$$H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$$

Isto, naturalmente, alterará a relação de (H_2CO_3) e (HCO_3^-) na Eq. (2-33) e, conseqüentemente, também o (H^+); mas, efetivamente, o pH não será muito afetado, a menos que a relação mude bastante. Admitamos, por exemplo, que suficiente quantidade de ácido é adicionada para alterar a relação de cêrca de 1 para cêrca de 2 (o que pode ser realizado adicionando cêrca de 3 ml de HCl $1M$ para um litro de solução); isto resultaria $(H^+) = 2 \times 10^{-6{,}4}M$ e pH = 6,1 ao invés de 6,4. Para comparação, se fôsse utilizada água destilada ao invés da solução H_2CO_3–$NaHCO_3$, a mesma quantidade de ácido resultaria num pH 2,5. O HCO_3^-, na realidade, retira uma quantidade suficiente do H^+ adicionado de modo que a quantidade de H^+ livre na solução não é muito aumentada.

Note-se, agora, o que sucede se uma base forte fôr adicionada. O OH^- reage com o H_2CO_3 :



$$H_2CO_3 + OH^- \rightarrow HCO_3^- + H_2O \quad (2\text{-}34)$$

A relação $(H_2CO_3)/(HCO_3)$ desta vez diminui, e a (H^+), em correspondência, diminui, mas, novamente, o efeito sôbre o pH é relativamente pequeno. A adição de 3 ml de NaOH $1M$, por exemplo, torna o pH cêrca de 6,7, ao invés de 6,4, enquanto que a mesma quantidade de base adicionada à água destilada daria 11,5. O H_2CO_3 utiliza a maior parte do OH^- adicionado, de modo que o número de íons livres de hidróxido na solução aumenta muito pouco.

Soluções dêste tipo, capazes de absorver considerável quantidade de H^+ ou de OH^- sem apresentar muita variação no pH, são chamadas *amortecedores*. Em geral, um amortecedor consiste de quantidades aproximadamente iguais de um ácido fraco (como H_2CO_3) e de um sal do ácido (como $NaHCO_3$). O pH mantido por um particular amortecedor é determinado pela constante de ionização do ácido. Claro que a manutenção do pH sòmente é possível dentro de certos limites. Quando uma quantidade suficiente de ácido ou base fortes é adicionada a um amortecedor de modo a alterar a relação entre ácido e íon por um fator maior que 10, o amortecedor perde sua eficiência, e, a partir daí, o pH altera-se em correspondência direta com os aumentos de H^+ ou OH^-.

A ação de amortecimento não é limitada aos ácidos. Misturas de bases com seus correspondentes catíons (digamos NH_4OH e NH_4^+) seriam, òbviamente, da mesma forma eficientes. Ou se poderia empregar um sal levemente solúvel como componente de um amortecedor. Uma solução de bicarbonato de cálcio em contato com carbonato de cálcio, por exemplo, tende a manter seu pH porque o H^+ é absorvido na reação



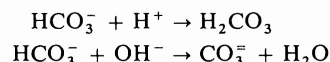
$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{++} + HCO_3^- \quad (2\text{-}35)$$

e o OH^- é absorvido na reação



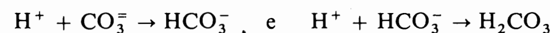
$$Ca^{++} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (2\text{-}36)$$

O íon intermediário de um ácido com dois átomos de hidrogênio tem alguma capacidade de controlar alterações do pH por si próprio, pois êle reage de qualquer um dos seguintes modos:



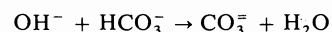
$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$$
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^= + H_2O$$

Muitas soluções naturais têm a apropriada combinação de solutos para funcionar como amortecedores eficientes. A água do mar é um excelente exemplo, mas sua ação de amortecimento é complexa. Qualquer tentativa de tornar a água do mar mais ácida é contrariada pelas reações



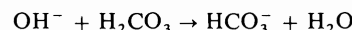
$$H^+ + CO_3^= \rightarrow HCO_3^- \quad e \quad H^+ + HCO_3^- \rightarrow H_2CO_3$$

Se $CaCO_3$ sólido estiver presente, como sempre está em muitas partes do mar, o excesso de H^+ é também reduzido pela reação indicada na equação (2-35). A adição de OH^- conduz às reações contrárias



$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^= + H_2O$$

e



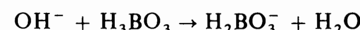
$$OH^- + H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

O H_2CO_3 para a segunda reação existe sòmente em mínimas quantidades, mas o CO_2 da atmosfera forma um reservatório adicional de H_2CO_3 se a quantidade de base a ser manipulada fôr grande. A precipitação do $CaCO_3$ conforme a Eq. (2-36) é outro método pelo qual a água do mar pode reduzir a concentração de OH^-. Além de tôdas estas reações envolvendo carbonatos e íons carbonato, a água do mar contém suficiente boro de modo que reações como



$$H^+ + H_2BO_3^- \rightarrow H_3BO_3$$

e



$$OH^- + H_3BO_3 \rightarrow H_2BO_3^- + H_2O$$

executam um importante papel secundário.

Êstes vários processos servem para manter o pH da água do mar nas vizinhanças de 8 e provàvelmente também mantiveram-no por um longo tempo no passado geológico. Os contrôles fundamentais, deve-se notar, são o CO_2 na atmosfera e o $CaCO_3$ nos sedimentos dos leitos. Qualquer adição muito prolongada de ácido, digamos como resultado de uma produção em grande escala de HCl e CO_2 por atividade vulcânica, conduziria a uma solução predominantemente de $CaCO_3$; qualquer adição muito prolongada de base traduzir-se-ia num esgotamento do CO_2 atmosférico. Como carbonato de cálcio e dióxido de carbono em abundância estão em contato com os oceanos pelo menos desde o início do paleozóico, e provàvelmente também em períodos anteriores, parece pouco provável que o pH da água do mar tenha variado apreciàvelmente durante a última parte do período geológico.

Embora o sistema carbonato seja portanto o provável contrôle imediato do pH da água do mar, uma completa explanação teria de ser muito mais profunda. Poder-se-ia perguntar, por exemplo, por que os oceanos em algumas épocas do passado adquiriram um pH favorável à precipitação do $CaCO_3$. Pelo menos teòricamente a água deveria ser muito mais ácida e constantemente existir em equilíbrio com o CO_2 atmosférico. A explicação fundamental teria de reportar-se às propriedades dos minerais de silicato, cujas reações são mais lentas que as dos carbonatos, mas que, a longo prazo,

devem determinar o caráter inorgânico da água do mar. Retornaremos a esta questão num capítulo posterior.

PROBLEMAS

1. Enuncie as substâncias (íons e/ou moléculas) presentes numa solução obtida dissolvendo sulfêto de sódio (Na_2S) em água. Quais comparecem em grandes concentrações e quais em concentrações muito pequenas? Como varia a concentração de cada substância ao se adicionar HCl à solução? Inicialmente a solução é alcalina? Permanece alcalina ao se adicionar o ácido?
2. Basalto de nefelina é uma rocha contendo os minerais nefelina (aproximadamente $NaAlSIO_4$), plagioclásio e piroxênio. De que modo esta rocha pode ser interpretada como alcalina? De que modo como básica?
3. A análise de uma amostra de água do solo apresenta 44,9 g/litro de Na^+, 6,6 g/litro de Ca^{++}, 81,9 g/litro de Cl^- e 1,0 g/litro de $SO_4^=$. Não há outros íons presentes em quantidades apreciáveis, exceto H^+ ou OH^-. A solução é ácida ou alcalina, num sentido químico? Qual é, aproximadamente, seu pH?
4. Calcule a concentração de íons hidrogênio e o pH de uma solução de H_2CO_3 0,0001*M*, e calcule também que fração do H_2CO_3 está ionizado. Compare essa fração com a fração ionizada quando a concentração é 0,01*M* (Sec. 2-3). Que generalização você pode fazer com relação ao efeito da diluição no grau de ionização?
5. A solubilidade de sílica amorfa em água é cêrca de 100 ppm de SiO_2 a 25°C. A solução contém ácido silícico, H_4SiO_4, cuja primeira constante de ionização é $10^{-9,9}$. Qual é o pH de uma solução saturada de sílica?
6. Quais são as relações $(PbCl_2)/(PbCl^+)$, $(PbCl^+)/(Pb^{++})$ numa solução saturada de $PbCl_2$ (*a*) numa solução 1*M* de NaCl? (*b*) numa solução 0,001*M* de NaCl?
7. Determine o pH de uma solução de K_2CO_3 contendo 20 g do sal por litro.
8. Determine o pH de uma solução 0,01*M* de Na_2S.
9. Com os dados do apêndice, Tabela VII-3, determine as concentrações de cada um dos importantes íons de alumínio – Al^{3+}, $AlOH^{++}$, $AlOH)_2^+$ e $Al(OH)_4^-$ – numa solução em equilíbrio com $Al(OH)_3$ amorfo, para valôres do pH 4, 5, 6, 7, 8, e 9. Qual é a espécie dominante de alumínio para cada pH? Qual é a concentração total de alumínio na solução, para cada pH? Como seriam alterados os resultados se o sólido fôsse gibsita ao invés de $Al(OH)_3$ amorfo? Explique como seus valôres confirmam a afirmação de que $Al(OH)_3$ é um hidróxido anfótero. (Conserve suas respostas a esta questão para usá-las no Probl. 7-8.)
10. Faça cálculos análogos aos do problema 9 para $Fe(OH)_2$. Como os resultados confirmam a afirmação de que $Fe(OH)_2$ não é anfótero? Com base nessas duas séries de cálculos, que conclusões você pode deduzir sôbre o caráter anfótero de outros hidróxidos da Tabela VII-3, no apêndice?
11. Novamente utilizando os dados do apêndice, Tabela VII-3, calcule o pH de uma solução 0,1*M* de $ZnCl_2$. Se uma base fôr lentamente adicionada a uma solução levemente ácida de $ZnCl_2$ 0,001*M*, em que valor do pH o $Zn(OH)_2$ começará a precipitar? Utilize os valôres para $Zn(OH)_2$ amorfo e faça os cálculos (*a*) utilizando a constante total de ionização e (*b*) utilizando as constantes de ionização intermediárias.

12. Se uma solução contendo Al^{3+}, Cu^{++}, Fe^{++}, Fe^{3+}, Mg^{++} e Zn^{++}, com concentrações 0,001*M* cada um, fôr tornada gradualmente alcalina, em que ordem você prevê que os hidróxidos precipitem?
13. Se uma solução contendo Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{++}, Mn^{++}, Ba^{++} e Zn^{++}, cada um com concentração 0,001*M*, entra em contato com uma solução contendo $CO_3^{=}$, em que ordem se formarão os precipitados? Responda à mesma questão para uma solução contendo $SO_4^{=}$.
14. Na faixa normal de pH para águas de superfície (4 a 9), qual seria a espécie dissolvida dominante contendo boro? Silicone? Flúor? Selênio bivalente? Fósforo pentavalente? (Use as constantes de ionização do Apêndice VII.)
15. Em que parte da faixa de pH normal o H_2CO_3 não-ionizado seria a espécie química contendo carbono predominante? Em que parte seria o HCO_3^-? Em que tipo de situação geológica o $CO_3^{=}$ seria a espécie predominante?
16. Uma solução contém um total de carbonato 0,1*M* ($H_2CO_3 + HCO_3^- + CO_3^{=}$). Sendo o pH 6, determine a concentração de cada espécie de carbonato presente. Compare suas respostas com a Fig. 2-2. Quando a solução contém também Ca^{++} $10^{-4}M$, ela está saturada, não-saturada, ou supersaturada com $CaCO_3$?
17. A solução do Probl. 16 é um amortecedor? Se 1 ml de HCl 6*M* fôr adicionado a esta solução, qual será a principal reação que sucederá? Qual será o pH final?
18. Na Fig. 2-3, o que determina a localização do ponto onde as linhas do H_2S e do HS^- se cruzam? E a do ponto para as linhas do HS^- e $S^{=}$? E para as linhas do H_2S e do $S^{=}$? Pode você estruturar uma generalização para a forma de tal diagrama para qualquer ácido biidrogenado, H_2A? Na Fig. 2-3, leia a concentração de $S^{=}$ (*a*) numa solução com $\Sigma S = 10^{-3}M$ e pH 4,5; (*b*) numa solução com $\Sigma S = 10^{-5}M$ e pH 7,0.
19. Suponhamos que uma solução com pH 11 permaneça em contato com o ar. Durante um período de um dia ou mais, antes que a evaporação tenha reduzido apreciàvelmente seu volume, é de se esperar que seu pH permaneça constante? Responda à mesma questão para uma solução com pH 4.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

Os livros enumerados no fim do Capítulo 1 são boas referências para detalhes posteriores, qualitativos e quantitativos, sôbre conceitos modernos de ácidos e bases, hidrólise e amortecedores.

BARNES, I., "Field measurement of alkalinity and pH", U. S. *Geol. Survey Water-Supply Paper* 15 35-H, 1964. Uma descrição das precauções necessárias para obter medições precisas de pH e concentrações de íon carbonato.

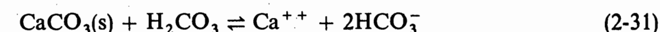
SILLÉN, L. G., "Stability constants of metal-ion complexes. Sec. I: Inorganic ligands", *Chem. Soc. London Spec. Pub.* 17,1964. Uma compilação de dados da literatura sôbre muitas espécies de constantes de equilíbrio. É a melhor fonte para produtos de solubilidade, constantes de ionização de ácidos e bases, e constantes de estabilidade de complexos iônicos e moleculares.

3 sedimentos carbonatados

Como um primeiro exemplo da aplicação de considerações químicas quantitativas a problemas geológicos, escolhemos o comportamento dos carbonatos em condições sedimentárias. Êstes compostos têm a vantagem de as suas reações serem, na maior parte, simples, rápidas e fàcilmente reversíveis, de modo que os conceitos de equilíbrio químico dos dois capítulos precedentes podem ser usados diretamente. Além disso, o comportamento dos carbonatos tem sido exaustivamente estudado por químicos e geólogos, de modo que uma grande abundância de dados é disponível para o estudo. A maior parte de nossa atenção será focalizada no carbonato de cálcio, o qual é, por grande margem de diferença, o mais abundante sedimento químico.

3-1. CARBONATO DE CÁLCIO: CÁLCULOS DE SOLUBILIDADE

A deposição de carbonato de cálcio é controlada primordialmente pelo equilíbrio da reação



$$CaCO_3(s) + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2HCO_3^- \qquad (2\text{-}31)$$

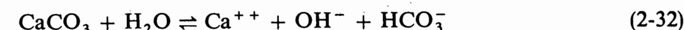
No capítulo anterior (Sec. 2-9), discutimos os efeitos qualitativos ocasionados nesse equilíbrio por mudanças de pressão, temperaturas, pH e concentração. Nosso propósito agora é ver como algumas dessas mudanças podem ser tratadas quantitativamente. Tentaremos, por exemplo, responder a questões tais como estas: quanto carbonato de cálcio pode ser dissolvido numa solução com composição e pH conhecidos? Qual é o pH no equilíbrio de água permanecendo em contato com calcário? Se uma base fôr lentamente adicionada a uma solução contendo íon cálcio e ácido carbônico, em que valor do pH o carbonato de cálcio começará a precipitar?

Para o produto de solubilidade da calcita, a forma mais comum de carbonato de cálcio, achamos em tabelas

$$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{++} + CO_3^=$$

$$K = (Ca^{++})(CO)_3^= = 10^{-8,3} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ a } 25°C$$

A solubilidade em água pura, conforme os métodos do Capítulo 1, deve ser, então, a raiz quadrada dêste número, ou cêrca de $6,8 \times 10^{-5}M$. Recordemo-nos, entretanto, que o $CO_3^=$ hidroliza na água, de modo que o processo da solução é um pouco mais complicado:



$$CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{++} + OH^- + HCO_3^- \qquad (2\text{-}32)$$

Para esta reação a constante de equilíbrio pode ser calculada por combinação de outras constantes:

$$K = (Ca^{++})(OH^-)(HCO_3^-) = (Ca^{++})(CO_3^=) \times (OH^-)(H^+) \times \frac{(HCO_3^-)}{(H^+)(CO_3^=)} =$$

$$= \frac{10^{-8,3} \times 10^{-14}}{10^{-10,3}} = 10^{-12}$$

Em água pura, conforme a Eq. (2-32), os três íons Ca^{++}, OH^- e HCO_3^- formam-se em quantidades iguais, de modo que

$$(Ca^{++}) = (OH^-) = (HCO_3^-) = \sqrt[3]{10^{-12}} = 10^{-4} \text{ mol/litro}$$

Em conseqüência, a calcita dissolve-se no CO_2 livre da água, numa concentração de $0{,}0001M$, ou cêrca de 0,01 g/litro, e a solução adquire um pH 10. Isto não é bastante para encerrar o assunto, pois, para um valor tão alto do pH, o HCO_3^- ácido é apreciàvelmente dissociado. Na Fig. 2-2, de fato, podemos ler que a relação $(CO_3^=)/(HCO_3^-)$ deve ser cêrca de 0,5. Isto significa que nossa hipótese sôbre a igualdade dos três íons não é válida e que mais $CaCO_3$ deve dissolver para manter o produto iônico em 10^{-12}. Usando o valor aproximado 0,5 para a relação carbonato-bicarbonato, poderíamos supor que as concentrações de HCO_3^- e OH^- fôssem cêrca de dois terços da concentração de Ca^{++}, ao invés de iguais a ela, de modo que a última equação seria

$$(Ca^{++}) = 3/2(OH^-) = 3/2(HCO_3^-)$$

$$= \sqrt[3]{9/4 \times 10^{-12}} = 1{,}3 \times 10^{-4}M$$

Portanto a solubilidade é aumentada para um valor cêrca de duas vêzes maior que o $6{,}8 \times 10^{-5}M$ que nós obtivemos tomando simplesmente a raiz quadrada do produto de solubilidade; ao mesmo tempo, a concentração de OH^- é levemente diminuída, de modo que o pH é aproximadamente 9,9 ao invés de 10,0. (Para um método mais sofisticado de efetuar êste cálculo, veja Garrels e Christ, 1965, página 77.)

O cálculo correspondente para água contendo CO_2 deve ser baseado na Eq. (2-31), para a qual a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{(Ca^{++})(HCO_3^-)^2}{(H_2CO_3)}$$

$$= (Ca^{++})(CO_3^=)\,\frac{(HCO_3^-)}{(CO_3^=)(H^+)}\,\frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(H_2CO_3)}$$

$$= \frac{10^{-8{,}3} \times 10^{-6{,}4}}{10^{-10{,}3}} = 10^{-4{,}4}$$

Na reação da Eq. (2-31), 2 mol de HCO_3^- são produzidos para cada mol de Ca^{++} Em conseqüência, se não houver outra fonte dêsses íons,

$$(Ca^{++}) = 1/2(HCO_3^-)$$

Para o equilíbrio com o CO_2 da atmosfera, a concentração do CO_2 dissolvido ou do H_2CO_3 é aproximadamente $10^{-5}M$ (Sec. 1-4). Podemos então substituir na expressão da constante de equilíbrio:

$$\frac{(Ca^{++})(HCO_3^-)^2}{(H_2CO_3)} = \frac{1/2(HCO_3^-)^3}{10^{-5}} = 10^{-4{,}4}$$

donde

$$(HCO_3^-) = 10^{-3{,}03} = 9{,}3 \times 10^{-4}M$$

A concentração do Ca^{++} na solução é metade dêste valor, ou $4{,}7 \times 10^{-4}M$, mais que três vêzes a concentração em água pura. Para obter o pH da solução, substituímos

os valôres de (HCO_3^-) e (H_2CO_3) na expressão da constante de ionização do ácido carbônico:

$$\frac{(H^+)(HCO_3^-)}{(H_2CO_3)} = \frac{(H^+) \times 10^{-3{,}0}}{10^{-5}} = 10^{-6{,}4}$$

donde

$$(H^+) = 10^{-8{,}4}M, \text{ e pH} = 8{,}4.$$

Êste cálculo, deve-se notar, é sòmente aproximado, pois $(CO_3^=)$ é admitido insignificantemente pequeno. Se a concentração dêste íon fôsse considerável (em outras palavras, se a simples dissolução do $CaCo_3$ para formar Ca^{++} e $Co_3^=$ fôsse significativa em comparação com a reação com H_2CO_3), então seria imediatamente verdadeiro que $(Ca^{++}) = 1/2(HCO_3^-)$, e um procedimento mais complexo seria necessário. A ordem de grandeza do $(CO_3^=)$ pode ser avaliada pela relação obtida da Eq. (2-10)

$$(CO_3^=) = 10^{-10{,}3}\,\frac{(HCO_3^-)}{(H^+)} = 10^{-10{,}3}\,\frac{10^{-3{,}0}}{10^{-8{,}4}} = 10^{-4{,}9}M$$

Isto é sòmente cêrca de 1/100 da concentração do HCO_3^-, de modo que para todos os objetivos comuns a hipótese está justificada.

Por isso, em água de superfície a temperaturas próximas de 25°C, a solubilidade da calcita varia entre 1,3 a $4{,}7 \times 10^{-4}M$, ou de 0,01 a 0,05 g/litro, dependendo do grau de saturação com CO_2. O valor mais alto pode ser excedido em água fria pois o CO_2 torna-se mais solúvel; êle será também excedido em locais onde o CO_2 é anormalmente abundante ou onde alguma outra fonte de ácido mantém o pH baixo. Em solos, por exemplo, a decomposição de matéria orgânica provoca concentrações localizadas da ordem de 0,1 atm e, às vêzes, até de 1 atm. Os pH de soluções que chegaram a um equilíbrio com calcita são da ordem de 8 a 10 — mais próximos do primeiro valor na superfície terrestre e do segundo nas camadas mais profundas, longe do contato com a atmosfera.

Êsses números indicam-nos uma expressão quantitativa da solubilidade do $CaCO_3$ que havia sido prevista qualitativamente nas discussões do capítulo anterior. Nosso próximo passo seria, òbviamente, comparar os números deduzidos teòricamente com as concentrações realmente verificadas de $CaCO_3$ nas soluções naturais. Esta comparação é fàcilmente realizada, mas seus resultados são desalentadores. As concentrações de $CaCO_3$ nas águas naturais são extremamente variáveis e raramente se aproximam dos valôres previstos nos últimos parágrafos. Concentrações baixas podem ser explicadas como o resultado do fato de as soluções não terem atingido o equilíbrio com carbonato sólido. Porém, em muitas águas naturais, a discrepância se apresenta no sentido oposto: as concentrações são anormalmente altas, mesmo se assumirmos valôres extremos de temperatura, pressão de CO_2 e acidez.

As possíveis causas destas altas concentrações serão discutidas nas próximas seis seções. Vale a pena examiná-las minuciosamente, pois elas representam uma bela ilustração das dificuldades encontradas quando se quer adaptar predições teóricas ao complexo meio natural.

3-2. CALCITA E ARAGONITA

Uma das complicações que afetam a solubilidade é o fato do $CaCO_3$ ser polimorfo. As duas formas cristalinas de ocorrência natural são calcita e aragonita; pelo

menos uma outra forma (vaterita) pode ser preparada artificialmente e é um mineral muito raro na natureza. As solubilidades das várias formas são diferentes, como pode ser visto pelos produtos de solubilidade da calcita e da aragonita:

$$(Ca^{++})(CO_3^{=}) = 10^{-8,35} = 4,5 \times 10^{-9} \text{ para a calcita}$$

$$(Ca^{++})(CO_3^{=}) = 10^{-8,22} = 6,0 \times 10^{-9} \text{ para a aragonita}$$

Uma diferença de solubilidade semelhante foi vista anteriormente (Sec. 1-5) para as duas formas mais comuns de sulfato de cálcio, gêsso e anidrita.

A existência de duas solubilidades para o mesmo composto químico implica num problema algo estranho. Suponhamos que estabelecemos o equilíbrio entre aragonita sólida e sua solução saturada. O produto da concentração dos dois íons é maior do que o produto de equilíbrio para a calcita. Por que, então, a calcita não precipita? Teòricamente, parece que o excesso de Ca^{++} e $CO_3^{=}$ deveriam combinar, formando calcita; nestas condições, mais aragonita deveria se dissociar para restabelecer o seu próprio equilíbrio, mais calcita deveria precipitar, e assim por diante — o resultado final seria a lenta conversão de aragonita sólida em calcita sólida.

Na prática, isto não acontece, ou, pelo menos, não acontece com suficiente rapidez para que o fenômeno possa ser observado. Uma explicação plausível é a inexistência de núcleos em tôrno dos quais a calcita precipitaria. A solução é supersaturada com relação à calcita e, como tôda solução supersaturada, ela é essencialmente instável; mas, quando o grau de supersaturação é muito baixo, como neste caso, a cristalização é extremamente lenta, a não ser que sementes cristalinas se achem presentes. Se adicionarmos à solução de equilíbrio calcita finamente pulverizada e se a mistura fôr aquecida para apressar as reações, a modificação será notável.

A aragonita é, conseqüentemente, instável com relação à calcita em condições normais. Ela se torna a forma estável de carbonato de cálcio a altas pressões, o que poderia ser previsto pela sua maior densidade (2,9 g/cm^3, em comparação com 2,7 para a calcita). No entanto a pressão necessária é tão alta que não poderia ser considerada como um fator de sedimentação do meio próximo à superfície terrestre. Isto conduz a uma outra pergunta: por que a aragonita aparece em rochas sedimentárias? Quando existem condições apropriadas para a precipitação de carbonato de cálcio, não deveria se formar sempre calcita, que é mais estável?

Não existem respostas completamente satisfatórias para estas perguntas. É um fato empírico o de muitas substâncias polimórficas apresentarem a mesma tendência de precipitar primeiramente nas formas metastáveis que gradativamente se modificam nas formas mais estáveis. Podemos supor que a forma de cristalização depende, pelo menos em parte, das velocidades de reação e as formas metastáveis cristalizam mais ràpidamente. No caso do carbonato de cálcio, as experiências demonstram que a calcita e a aragonita precipitam freqüentemente juntas e a proporção de aragonita é tanto maior quanto mais alta a temperatura de reação. A presença de certos outros íons na solução, em particular Mg^{++} e Sr^{++}, favorece a formação de aragonita. Organismos vivos que usam carbonato de cálcio em suas conchas podem precipitar qualquer um dos polimorfos, variando a preferência de espécie para espécie; muitos pelecípodes precipitam ambas as formas em camadas alternadas. Seja qual fôr a maneira de formação da aragonita, no decorrer dos tempos geológicos ela se modifica para calcita, de maneira que sua presença em rochas e conchas antigas é muito rara.

3-3. SUPERSATURAÇÃO

O fato de a calcita não precipitar imediatamente em soluções em equilíbrio com a aragonita prova que o carbonato de cálcio pode permanecer por longos períodos em forma de solução supersaturada. Por que não utilizamos êste simples fato para explicar as concentrações anormalmente elevadas de carbonato de cálcio em soluções naturais?

A questão é delicada, pois o fenômeno da supersaturação não é perfeitamente compreendido. É sabido que alguns compostos podem permanecer em solução quase que indefinidamente a concentrações muito superiores ao equilíbrio da saturação; outros precipitam tão logo o ponto de saturação é ultrapassado; existe muito pouco fundamento teórico para prever de que maneira um determinado composto se comportará sob êste aspecto. Além do mais, o início da precipitação é influenciado por uma série de fatôres de difícil contrôle ou predição: perturbações mecânicas, partículas de pó na solução, material do recipiente, irregularidades na superfície em contato com a solução, e outros. Provàvelmente, em todos os processos de precipitação, existe um estado de supersaturação momentânea antes que se inicie a precipitação, mas a persistência da supersaturação depende, de forma imprevisível, dos fatôres acima mencionados, bem como da natureza do soluto e de sua concentração. Em cada caso, as previsões sòmente são possíveis em base de experiências empíricas.

Para o $CaCO_3$, as experiências de laboratório indicam que êste composto normalmente precipita ràpidamente, sem nenhum intervalo, devido à supersaturação. Quando a experiência é executada com cuidado, de forma a minimizar perturbações externas, e as concentrações de Ca^{++} e $Co_3^{=}$ aumentam gradativamente, pode-se constatar supersaturação de até o dôbro da solubilidade normal e esta supersaturação pode ser mantida por períodos relativamente longos. Em águas naturais, especialmente onde o limite de solubilidade teórica é gradualmente ultrapassado pela remoção do CO_2 por plantas aquáticas, notou-se supersaturação temporária aparente de até cinco vêzes a solubilidade normal. Mas êstes casos são raros e, em geral, as altas concentrações de $CaCO_3$ encontradas às vêzes na natureza podem ser explicadas de forma mais plausível por outros meios.

A sugestão de que a supersaturação possa ser responsável por concentrações anormalmente elevadas de carbonato na natureza é um exemplo do tipo de explicação que parece com freqüência, porém superficialmente, tentadora. Ela depende de um fenômeno de não-equilíbrio — na hipótese das solubilidades do carbonato, em meios naturais, serem determinadas por processos para os quais as leis do equilíbrio químico determinadas em laboratório não se aplicam. Com efeito, isto pressupõe uma baixa velocidade de modificação de uma mistura metastável para uma mistura estável. Não há nada de fundamentalmente errado com êste tipo de pressuposição; certamente baixas velocidades e misturas de não-equilíbrio são comuns em laboratórios, bem como na natureza. Neste caso, porém, a hipótese de desvios significativos e generalizados do equilíbrio em soluções de carbonato não é confirmada por dados empíricos, o que a torna uma mera suposição. Esta suposição não pode ser provada como errada, uma vez que a quantidade de informações quantitativas sôbre velocidades de reação é ainda muito restrita, mas, por outro lado, ela não lança nenhuma luz sôbre a geoquímica dos carbonatos, pois não permite fazer previsões específicas. Êste é o tipo de hipótese que, à primeira vista, parece satisfatória, mas, após um escrutínio mais cuidadoso, demonstra ser tão vaga e generalizada que nada explica. Se o equilíbrio não existir ou quase não tiver sido atingido, pode-se fazer qualquer tipo de

especulação. Em alguns casos, esta suposição é necessária, mas, normalmente, é aconselhável utilizar hipóteses de não-equilíbrio sòmente como último recurso, após haver experimentado sem sucesso explicações baseadas nas hipóteses de equilíbrio.

3-4. EFEITOS DA GRANULOMETRIA NA SOLUBILIDADE

Um outro fator que modifica as relações de solubilidade do $CaCo_3$ é o tamanho dos cristais expostos a uma solução saturada. Experimentalmente, cristais muito pequenos apresentam uma solubilidade maior (e, naturalmente, maior produto de solubilidade) do que cristais maiores. O mecanismo da dissolução fornece uma explicação imediata: os íons escapam de um cristal mais fàcilmente pelos cantos e arestas expostos, que são mais numerosos nas partículas pequenas do que nas maiores. O efeito pode ser notado sòmente quando as dimensões das partículas são muito pequenas, digamos da ordem de alguns milimicros. Por causa da maior solubilidade das partículas pequenas, os íons em equilíbrio com as mesmas constituem uma solução supersaturada em relação a partículas maiores. Isto significa que as partículas menores eventualmente dissolverão e as maiores crescerão à custa das primeiras. Um precipitado, ao se formar inicialmente, consiste necessàriamente de grãos muito pequenos; depois, os grãos crescem, primeiro ràpidamente, e depois mais vagarosamente, de maneira que, com a maioria das substâncias, os cristais terão atingido dimensões estáveis dentro de alguns segundos ou minutos. Assim, a solubilidade medida é a solubilidade do equilíbrio dos cristais maiores e, normalmente, a maior solubilidade das partículas menores é sòmente um fenômeno temporário.

O crescimento dos grãos maiores à custa dos menores em contato com uma solução saturada é um processo conhecido tanto nos ambientes geológicos como nos laboratórios químicos. O químico, face ao problema de filtrar um precipitado de grãos muito finos, como $BaSO_4$ ou $Fe(OH)_3$, freqüentemente "digere" o precipitado, aquecendo-o por alguns minutos até uma temperatura próxima da ebulição; a altas temperaturas, o crescimento das partículas é acelerado e os cristais tornam-se suficientemente grandes para serem retidos pelo papel filtro. O geólogo vê neste mesmo fenômeno uma explicação para a recristalização e aumento do tamanho dos grãos de muitas rochas que se formaram originalmente como precipitados químicos finos. Os grãos maiores de certos calcários e a formação de calcedônia ou quartzo a partir da opala são exemplos comuns dêste fenômeno.

3-5. O EFEITO DE OUTROS ELETRÓLITOS: ATIVIDADE E COEFICIENTE DE ATIVIDADE

Nem a substituição de aragonita por calcita, nem a substituição de grãos menores por grãos maiores tem um efeito considerável na solubilidade do carbonato de cálcio. Porém um terceiro fator — a presença de outros íons na solução — pode modificar a solubilidade de um fator de dezenas ou centenas de vêzes.

O efeito de um íon comum já foi visto anteriormente (Sec. 1-5): a adição de Ca^{++} ou $Co_3^=$ a uma solução saturada de $CaCo_3$ diminuirá a solubilidade de um fator fàcilmente calculável a partir do produto de solubilidade. Eletrólitos que não fornecem um íon comum geralmente têm o efeito oposto, aumentando a solubilidade. Para explicar esta observação, consideremos alguns detalhes do processo de precipitação. Na vizinhança imediata de um íon de Ca^{++} numa solução aquosa, é de se esperar que se encontre essa partícula cercada de moléculas de água; como estas moléculas são polarizadas, com uma extremidade relativamente positiva e a outra negativa, é de se esperar que elas estejam orientadas em tôrno da partícula, com as extremidades negativas próximas ao íon e as positivas afastadas do íon. Os $Co_3^=$ íons estariam hidratados de forma semèlhante, com as moléculas de água em sua vizinhança apresentando orientação oposta à do caso anterior. Êstes conjuntos de moléculas, relativamente livres, em tôrno dos íons, atuariam como inibidores do contato entre Ca^{++} e $CO_3^=$, o que dificultaria a formação de precipitado. Esta inibição é, evidentemente, não muito eficiente, pois a maioria dos íons precipitam a despeito de sua existência. Suponhamos agora que foi adicionado um nôvo eletrólito, por exemplo, NaCl. A solução conterá uma grande quantidade de íons Na^+ e Cl^- e podemos esperar que êstes, bem como as moléculas de água, seriam atraídos ao Ca^{++} e $CO_3^=$. Podemos imaginar cada Ca^{++} como o centro de um aglomerado de moléculas de água e íons Cl^-, e cada $CO_3^=$ como o centro de um aglomerado de moléculas de água e íons Na^+. Os íons adicionados aumentarão o efeito inibidor da água, tornando mais difícil o encontro entre Ca^{++} e $CO_3^=$ e sua precipitação. Conseqüentemente, a solubilidade será maior e seu aumento dependerá, dentro de certos limites, da concentração do sal adicionado.

Podemos estender um pouco mais êste raciocínio qualitativo. Como o aumento de solubilidade em soluções de eletrólitos resulta da presença de blindagens protetivas de cargas opostas em tôrno de cada íon, poder-se-ia esperar que êste efeito fôsse maior em soluções contendo íons bivalentes do que em soluções contendo apenas íons monovalentes, uma vez que a atração dos íons de cargas múltiplas seria mais forte. Assim, a solubilidade do CaO_3 deveria ser maior numa solução 0,1 M de $MgSO_4$ do que numa solução 0,1 M de NaCl. Pela mesma razão, o aumento de solubilidade deveria ser maior para sais compostos de íons polivalentes do que para os compostos de íons monovalentes; por exemplo, a solubilidade do $CaCO_3$ deveria ser aumentada em maior proporção do que a do AgCl se ambos fôssem colocados numa solução de $NaNO_3$. Seria também de se prever que o efeito de eletrólitos na solubilidade de solutos não-ionizados, tais como H_2CO_3 ou H_4SiO_4, seria pequeno, uma vez que os íons teriam pouca tendência a se aglomerar em tôrno de moléculas não carregadas. Em geral, estas previsões são confirmadas pela experiência.

Podemos dar maior precisão a estas conclusões qualitativas se a concentração de uma solução eletrolítica é expressa sob forma de intensidade iônica e não sob forma de molaridade. A *intensidade iônica* de uma solução, indicada por I ou pela letra grega mu (μ), é definida como

$$I = {}^1/_2 \sum_i c_i z_i^2 \qquad (3\text{-}1)$$

onde c_i é a concentração de um íon em mol por litro, z_i é a sua carga, e a soma abrange todos os íons da solução. P. ex., uma solução contendo 0,1M de $BaCl_2$ e 0,04M de $NaNO_3$, a intensidade iônica seria

$$I = {}^1/_2(0{,}1 \times 4 + 0{,}2 \times 1 + 0{,}04 \times 1 + 0{,}04 \times 1) = 0{,}34$$

A intensidade iônica difere da soma das concentrações molares numa solução complexa por dar ênfase ao efeito das maiores cargas dos íons polivalentes. Empiricamente se determinou que a intensidade iônica dá uma boa medida do efeito dos eletrólitos na solubilidade. Para sais insolúveis de um certo tipo (monomonovalentes, como AgCl; bibivalentes, como $CoSO_4$; monobivalentes, como Ag_2SO_4; e assim por diante) o efeito na solubilidade de uma solução com determinada intensidade iônica, indepen-

dente de sua composição, é aproximadamente o mesmo. Ainda mais, dados experimentais indicam que a solubilidade de um determinado sal geralmente apresenta uma proporcionalidade à raiz quadrada da intensidade iônica, pelo menos nos casos de soluções bastante diluídas. Estas são regras bastante úteis, mas dão sòmente valôres aproximados e apresentam muitas exceções.

A fim de fixar valôres numéricos ao efeito dos eletrólitos na solubilidade, definiremos uma grandeza chamada *atividade*. Suponhamos que a solubilidade de um sal é medida em soluções de intensidades iônicas diferentes. Construindo um gráfico da solubilidade em função da intensidade iônica (ou melhor, da sua raiz quadrada), podemos extrapolá-lo até uma solubilidade hipotética correspondendo a uma intensidade iônica igual a zero (Fig. 3-1). De forma geral, esta terá um valor próximo ao da solubilidade determinada quando o sal é agitado em água pura. O valor da solubilidade neste ponto é chamado de *atividade* do sal numa solução saturada e o produto de solubilidade é chamado de *produto de atividade* ou produto das atividades de cada íon separadamente.

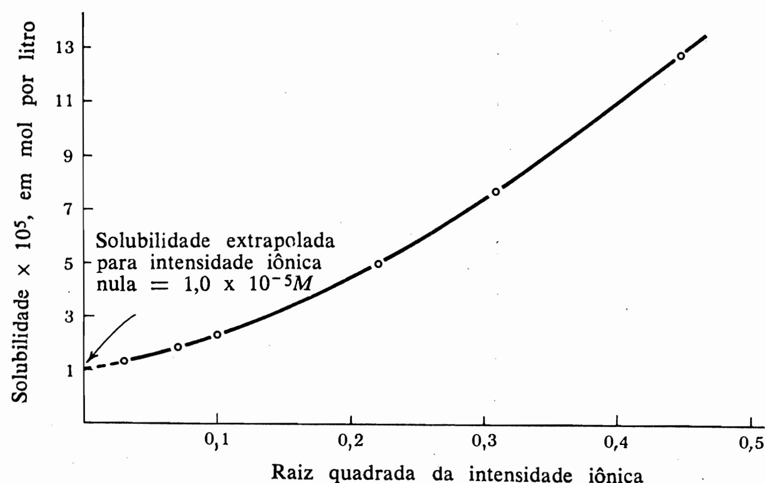


FIG. 3-1. *Variação da solubilidade de $BaSO_4$ com a intensidade iônica.*

Por definição, a atividade e o produto de atividade são constantes para qualquer solução saturada a uma dada temperatura. Numa solução com intensidade iônica maior do que zero, a maior solubilidade pode ser então expressa dizendo que a concentração verificada de $CaCO_3$ é maior do que sua atividade. A relação entre as duas quantidades pode ser indicada por meio de um fator chamado *coeficiente de atividade:*

$$a_{CaCO_3} = \gamma_{CaCO_3} (CaCO_3 \text{ em solução}) \qquad (3\text{-}2)$$

onde a é a atividade, γ é o coeficiente de atividade e ($CaCO_3$ em solução) indica o número de mol de $CaCO_3$ dissolvidos em um litro de solução. Expressões análogas podem ser escritas para as atividades e coeficientes de atividade dos íons separadamente:

$$a_{Ca^{++}} = \gamma_{Ca^{++}} (Ca^{++}) \quad \text{e} \quad a_{CO_3^=} = \gamma_{CO_3^=} (CO_3^=) \qquad (3\text{-}3)$$

Em soluções muito diluídas (digamos de intensidade iônica menor do que 0,001), os coeficientes de atividade estão próximos de 1; isto significa que as atividades são pràticamente iguais às concentrações e que os produtos de atividade são pràticamente iguais aos produtos de solubilidade que havíamos anteriormente definido em têrmos de concentrações:

$$a_{Ca^{++}}\, a_{CO_3^=} = K_a \cong (Ca^{++})(CO_3^=) \qquad (3\text{-}4)$$

Quando a intensidade iônica da solução aumenta, o coeficiente de atividade diminui. Para quase todos os íons, o coeficiente de atividade permanece inferior a 1 para intensidades iônicas até aproximadamente 2. No entanto, alguns sais e alguns íons em soluções muito concentradas apresentam coeficientes de atividade muito maiores do que 1, o que significa que, quando a solução se torna concentrada, a solubilidade de um sal pouco solúvel pode atingir um máximo e depois cair abruptamente.

As atividades têm um significado muito mais geral do que poderia ser inferido pela definição acima. Elas não precisam ser definidas apenas para soluções saturadas, mas podem ser utilizadas para qualquer solução. A atividade de um íon é, por assim dizer, sua *concentração efetiva*, ou seja, a parte da sua concentração analítica que determina o seu comportamento em relação a outros íons com os quais poderá reagir. A uma determinada intensidade iônica, a atividade é proporcional à concentração e o coeficiente de proporcionalidade é o coeficiente de atividade. Em outras palavras, as Eqs. (3-2) e (3-3) permanecem verdadeiras quer a solução esteja saturada com $CaCO_3$, quer não.

As atividades, como as concentrações, podem ser expressas em mol por litro ou mol por quilograma (as unidades da atividade serão discutidas mais adiante, na Sec. 8-14). Nas equações, elas são habitualmente simbolizadas por colchêtes:

$$a_{Ca} = [Ca^{++}] \qquad [CO_3^=] = \gamma_{CO_3^=} (CO_3^=)$$

Daqui por diante, usaremos parênteses para indicar concentrações e colchêtes para indicar atividades.

Agora, como podemos medir atividades e coeficientes de atividade? O assunto é demasiadamente complicado para ser tratado em detalhe neste livro, mas podemos fazer algumas observações gerais. Havíamos mencionado coeficientes de atividade tanto para sais como para íons; na realidade, sòmente os dos sais podem ser diretamente medidos; os coeficientes para íons são deduzidos dos sais fazendo-se certas suposições aceitáveis. Um método útil para a determinação experimental das atividades foi descrito acima: medição das solubilidades de um sal em soluções de intensidades iônicas diferentes e subseqüente extrapolação das solubilidades até uma diluição infinita ($I = 0$). Outros métodos experimentais incluem a medição das fôrças eletromotivas, pressões de vapor e da distribuição dos solutos em diferentes solventes. Essas medições são descritas minuciosamente em algumas das referências no fim dêste capítulo.

Quando lidamos com soluções relativamente diluídas, onde não é necessária grande precisão, os coeficientes de atividade podem ser estimados com base no tratamento teórico formulado por Debye e Hückel. Nesta teoria, os íons são considerados como centros de carga em um meio de constante dielétrico igual ao do solvente puro. Êstes seriam, òbviamente, casos ideais, mas, para soluções com intensidade iônica até 0,1 aproximadamente, obtemos resultados bastante próximos aos obtidos experi-

mentalmente. A forma mais simples da teoria de Debye-Hückel fornece uma expressão para o coeficiente de atividade de um íon:

$$-\log \gamma = Az^2 I^{1/2} \qquad (3\text{-}5)$$

onde z é a carga do íon, I é a intensidade iônica da solução, e A é uma constante dependendo da temperatura e da constante dielétrica do solvente, aproximadamente igual a 0,51 para a água a 25°C. A intensidade iônica, cuja importância foi empìricamente reconhecida antes que a teoria de Debye-Hückel fôsse proposta, aparece na derivação teórica como um fator especial na determinação do valor de γ. Uma expressão mais satisfatória para $\log \gamma$, derivada parcialmente de uma extensão da teoria e em parte empìricamente, foi apresentada por Davies (1962):

$$-\log \gamma = Az^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0{,}2I \right) \qquad (3\text{-}6)$$

Na Tabela 3-1, encontramos valôres de γ calculados a partir desta equação. Podem-se obter valôres muito mais exatos usando expressões mais complicadas para certos tipos de íons, mas, para a maioria das aplicações geológicas, os valôres apresentados na Tabela 3-1 são suficientemente precisos.

Algumas das hipóteses básicas da teoria de Debye–Hückel não são válidas para intensidades maiores do que 0,1, e uma extensão da equação de Davies além dêste ponto é puramente empírica. Para intensidades iônicas acima de aproximadamente 0,5, a equação fornece apenas a ordem de grandeza dos valôres. Tais valôres podem ser úteis para raciocínios geoquímicos, mas sua possível imprecisão não deve ser esquecida.

Pode-se ver fàcilmente, da Tabela 3-1, o efeito quantitativo aproximado dos eletrólitos na solubilidade do $CaCO_3$. Mesmo com uma intensidade iônica baixa, da ordem de 0,001 (p. ex., numa solução 0,001 M de NaCl), a atividade do Ca^{++} e do $CO_3^=$ é reduzida a 87% de sua concentração. Isto significa que a solubilidade é 100/87, ou seja, 1,15 vêzes maior do que o seu valor para uma diluição infinita. O produto de solubilidade, utilizando concentrações, seria maior do que o produto de atividade por um fator igual ao quadrado dêsse número, pois, das Eqs. (3-4) e (3-3),

$$K_c = (Ca^{++})(CO_3^=) = \frac{[Ca^{++}][CO_3^=]}{\gamma_{Ca^{++}}\,\gamma_{CO_3^=}} = \frac{K_a}{0{,}87^2} = 1{,}3\,K_a$$

Se a intensidade iônica da solução fôr 0,5, a solubilidade será aumentada para 100/23, ou seja, mais do que 4 vêzes o seu valor em soluções muito diluídas, e o produto de concentração será quase vinte vêzes o valor do produto de atividade. Vê-se claramente que o efeito de outros eletrólitos numa solução é uma das principais razões por que a concentração de $CaCO_3$ verificada em certas águas naturais pode ser muito maior do que a que poderia ser prevista pelo produto de solubilidade.

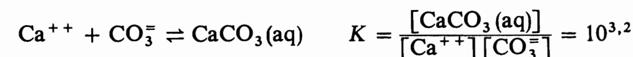
TABELA 3-1 *Coeficientes de atividade calculados pela equação de Davies*

Intensidade iônica	Carga iônica ± 1	± 2	± 3
0,001	0,97	0,87	0,73
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,40
0,05	0,82	0,45	0,16
0,1	0,78	0,36	0,10
0,2	0,73	0,28	0,06
0,5	0,69	0,23	0,04
0,7	0,69	0,23	0,04

Em geral, os números da Tabela 3-1 indicam as variações previstas nas solubilidades de quaisquer compostos levemente solúveis devido à presença de eletrólitos na solução. Os números que utilizamos até aqui para produtos de solubilidade, os números dados no Apêndice VII, são efetivamente produtos de atividade. Nós os temos considerado equivalentes a produtos de concentração, e os temos utilizado para calcular concentrações de soluções com intensidade iônica bastante alta. Êste procedimento dá resultados razoàvelmente precisos em soluções cuja concentração eletrolítica é menor que 0,001 M e dá ordem de grandeza precisa para concentrações acima de 0,1 M. Para objetivos geológicos esta precisão é freqüentemente suficiente, e continuaremos a assumir, em muitas discussões posteriores, que os coeficientes de atividade podem ser igualados a 1 e desprezados. Mas, para trabalhos de precisão, mesmo em soluções muito diluídas, as correções de atividade não podem ser esquecidas.

3-6. ASSOCIAÇÃO IÔNICA: FORMAÇÃO DE COMPLEXOS

Um outro fator que, compreensìvelmente, deve aumentar a solubilidade do $CaCO_3$ é a possível associação de seus íons para formar complexos ionizados ou não-ionizados. Até agora nós assumimos que Ca^{++} e $CO_3^=$ não têm tendência a associar-se em solução, exceto pára formar um precipitado sólido quando o produto de suas concentrações excede o produto de solubilidade. Isto está próximo da verdade, mas não completamente. Os dois íons combinam-se em grande proporção formando moléculas de $CaCO_3$ dissolvidas e sem carga:



$$Ca^{++} + CO_3^= \rightleftharpoons CaCO_3(aq) \qquad K = \frac{[CaCO_3(aq)]}{[Ca^{++}][CO_3^=]} = 10^{3,2}$$

Enquanto o valor da $CO_3^=$ permanece menor que $10^{-3,2} M$ (0,0006 M), o valor de K nos diz que o cálcio dissolvido permanece, em maior parte, sob a forma de íon livre Ca^{++}. Soluções com $CO_3^=$ maiores do que esta podem existir na natureza sòmente em meios altamente alcalinos, não usuais, de modo que, ordinàriamente, o $CaCO_3$(aq) tem uma importância mínima. Na maioria das situações de interêsse geológico, a solubilidade do $CaCO_3$ sólido não seria aumentada em mais do que cêrca de um por cento.

Complexos neutros como $CaCO_3$ (aq) são comuns no estudo químico de sais bibivalentes. Os valôres de *K* para as reações de associação, tanto quanto são conhecidos, estão na faixa 10^2 a 10^4. Isto significa que os complexos são importantes sòmente em soluções onde a concentração de aníons é anormalmente alta, e, na maioria das situações geológicas, a possibilidade de associação pode, conseqüentemente, ser desprezada com segurança. Poucos íons bivalentes formam complexos maiores e mais estáveis, pela combinação com dois ou mais aníons; por conseguinte, os íons complexos $UO_2(CO_3)_2^=$ e $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ tem um papel importante no comportamento geológico do urânio.

O têrmo *complexo* aparecerá em muitas discussões posteriores. Sua definição mais geral é, simplesmente, uma combinação de dois ou mais átomos que podem existir em solução. Nestas condições, substâncias corriqueiras tais como OH^-, $SO_4^=$, H_2CO_3, seriam complexas. No uso comum, contudo, a palavra refere-se a combinações de átomos menos usuais, como $CaCO_3$(aq) e $UO_2(CO_3)_2^=$ nos parágrafos precedentes. Particularmente importantes em discussões geológicas são cloretos complexos como $PbCl^+$, $PbCl_2$(aq), $AuCl_4^-$, e sulfetos complexos como AsS_2^- e $HgS_2^=$. (Para constantes de ionização de alguns complexos, ver o apêndice, Tabela VII-4.)

3-7. INFLUÊNCIA DE ORGANISMOS NA SOLUBILIDADE

Atividade orgânica, como resumido na Sec. 2-9, afeta a solubilidade de vários modos. Alguns compostos inorgânicos são usados para a formação de conchas e esqueletos; o composto que agora é o centro de atenção é um excelente exemplo. Alguns organismos, principalmente tôdas as espécies de invertebrados, descobriram o carbonato de cálcio como um útil material estrutural, e seu uso remonta na era geológica pelo menos ao início do período cambriano. O mecanismo de sua precipitação em conchas não é conhecido, mas, aparentemente, pode formar-se sòmente em água saturada ou quase saturada. Pelo menos em parte, a substância precipitada na concha é recoberta com uma fina película de material orgânico que a protege da dissolução quando a água torna-se temporàriamente insaturada, seja pelo resfriamento, seja pela diluição. Se o $CaCO_3$ pode ser precipitado por organismos numa solução não-saturada com seus íons, de modo que a sua solubilidade é diminuída até um ponto abaixo do valor de equilíbrio, é uma pergunta que permanece sem resposta. Certamente não há provas de que exista algum organismo que possa causar sua precipitação em soluções cuja concentração esteja bem abaixo da de saturação. Organismos podem impedir a supersaturação e, talvez, baixar ligeiramente a solubilidade de equilíbrio, mas suas atividades na formação de conchas não têm influência preponderante sôbre a solubilidade. Seu papel principal é utilizar-se de um processo que, em sua ausência, ocorreria de forma inorgânica.

Uma outra maneira pela qual os organismos podem afetar a precipitação é utilizando a reação de precipitação para conseguir energia para seus processos vitais. Isto acontece principalmente com reações lentas e que se encontram distanciadas do ponto de equilíbrio. P. ex., compostos ferrosos em solução reagem lentamente com o oxigênio da atmosfera, precipitando óxido férrico e algumas espécies de bactérias aproveitam-se desta reação para obter energia. A solubilidade final do óxido férrico não é afetada pelas bactérias; elas simplesmente ativam uma reação que, em sua ausência, dar-se-ia mais lentamente, reação esta que libera quantidade apreciável de energia. Elas atuam, por assim dizer, como catalisadores orgânicos. A precipitação do carbono de cálcio não seria provàvelmente utilizada desta forma para obter energia, uma vez

que a reação é rápida e, em soluções naturais, raramente se encontra longe do ponto de equilíbrio, o que significa que a quantidade de energia disponível é pequena.

Um terceiro tipo de influência exercida pelos organismos é causando precipitação simplesmente como um subproduto ocasional dos seus processos vitais. Plantas aquáticas, como foi visto antes, utilizam CO_2 dissolvido na fotossíntese, reduzindo assim a quantidade de H_2CO_3 na solução e causando a precipitação de $CaCO_3$. A precipitação do $CaCO_3$ pode também ser favorecida pela decomposição de organismos, quando os produtos da decomposição são alcalinos; a precipitação é inibida no caso dos produtos serem ácidos. Infelizmente, com os dados que dispomos hoje em dia, não é possível prever num caso particular se os produtos da decomposição serão alcalinos ou ácidos.

Vemos assim que os organismos influem na formação de compostos insolúveis principalmente pelo fato de criarem condições favoráveis à sua precipitação e não por modificarem o produto de solubilidade.

3-8. PRECIPITAÇÃO DO $CaCO_3$ EM ÁGUA DO MAR

Resumindo esta longa discussão dos fatôres que influem na solubilidade, examinemos ràpidamente o comportamento do carbonato de cálcio no mar.

A água do mar é uma solução concentrada e sobremaneira complexa, contendo uma grande variedade de eletrólitos e uma abundância de material orgânico, tanto vivo quanto morto. As leis comuns das soluções diluídas não podem ser aplicadas a não ser com consideráveis modificações. A química da água do mar pode ser descrita satisfatòriamente em têrmos gerais, mas os pormenores do comportamento de um composto, mesmo tão simples como o $CaCO_3$, permanecem obscuros.

A análise da água recolhida próxima da superfície do mar fornece um valor para a concentração do Ca^{++} de cêrca de 0,01*M* e para a do $CO_3^=$ cêrca de 0,002*M*. O produto iônico é, portanto, 2×10^{-6}, que é, aproximadamente, 400 vêzes o produto de atividade da calcita, que é $4{,}5 \times 10^{-9}$. Quer isto significar que a água do mar é fortemente supersaturada com $CaCO_3$, ou podemos explicar esta discrepância baseando-nos em alguns dos fatôres acima discutidos que influenciam a solubilidade?

Utilizando o produto de atividade da aragonita de preferência ao do da calcita ($6{,}0 \times 10^{-9}$ em lugar de $4{,}5 \times 10^{-9}$), reduziríamos a discrepância de 400 para 300, mas isto não é de grande ajuda. Não podemos sequer apelar para a maior solubilidade dos grãos muito finos, pois uma parte muito grande do oceano está em contato com calcita e aragonita já bem cristalizadas. A alta concentração de eletrólitos nos dá, porém, uma expectativa de explicação, pelo menos no que se refere à supersaturação aparente. A intensidade iônica da água do mar é, aproximadamente, 0,7 e numa solução dêste tipo o coeficiente de atividade de um íon bivalente deveria ser da ordem de 0,23 (Tabela 3-1). Valôres mais precisos apresentados por Garrels e Thompson (1962) são 0,28 para o Ca^{++} e 0,20 para o $CO_3^=$. Com êstes coeficientes podemos calcular o produto de atividade:

$$[Ca^{++}][CO_3^=] = 0{,}01 \times 0{,}28 \times 0{,}0002 \times 0{,}20 = 1{,}1 \times 10^{-7}$$

Isto é ainda quase 20 vêzes maior do que o produto de atividade de equilíbrio da aragonita. Garrels e Thompson demonstraram, porém, que a associação de íons diminui parcialmente a quantidade de Ca^{++} e $CO_3^=$ livres na água do mar; o primeiro combina especialmente com o aníon $SO_4^=$ e o segundo com o cation Mg^{++}, ambos abundantes.

Reações desta espécie reduzem a concentração de Ca^{++} livre para cêrca de 91% do seu valor analítico e a de $CO_3^=$ para cêrca de 9% do seu valor analítico. Isto significa que o produto de atividade deve ser modificado para

$$0,91 \times 0,09 \times 1,1 \times 19^{-7} = 9 \times 10^{-9}$$

A discrepância não desaparece completamente, mas é o mais próximo que podemos atingir ao lidar com uma solução tão complexa. É, pois, uma suposição razoável que a água do mar esteja quase saturada com $CaCO_3$. Isto parece bastante razoável, pois verifica-se que o $CaCO_3$ passa por um processo de dissolução em algumas partes do oceano e de precipitação em outras.

As ligeiras modificações no ambiente marinho que controlam preponderantemente a precipitação e a dissolução do $CaCO_3$ são tão óbvias que não é necessário especificá-las. A precipitação é favorecida onde a água é quente e onde se perde CO_2 por evaporação ou fotossíntesse, como, por exemplo, nos bancos de areia rasos da costa da Flórida ou das Bahamas. Água fria e abundância de CO_2 favorecem a dissolução; a carência de conchas calcárias em partes da profundeza oceânica, por exemplo, abaixo de 4.000 metros, pode ser plausìvelmente explicada pela presença, nessas profundidades, de massas de água fria saturadas com CO_2, movendo-se lentamente das regiões polares em direção ao equador. Lagunas de marés nas regiões temperadas fornecem provas da precipitação de $CaCO_3$ quando a água aprisionada se aquece durante o dia, e da dissolução de $CaCO_3$ quando a água se esfria durante a noite.

O $CaCO_3$ que precipita da água do mar pode ser calcita ou aragonita, não estando ainda bem definidas as circunstâncias que favorecem uma ou outra. Com o correr do tempo, seja durante ou depois da diagênese, a aragonita se transforma em calcita, esta mais estável. As precipitações podem se dar inorgânicamente ou pela ação dos organismos; os organismos podem provocar a precipitação, seja pela formação de suas conchas, seja pela remoção do CO_2 da água, ou ainda fornecendo matéria alcalina durante sua decomposição. A velha discussão sôbre as quantidades relativas de calcário formadas por precipitação inorgânica, de um lado, e por processos orgânicos, do outro, nunca foi completamente resolvida, mas êste fato carece de maior importância. Em marés de formação recente, os lugares onde se poderia esperar abundante precipitação inorgânica são justamente aquêles onde os organismos florescem de forma mais luxuriante. Os pesquisadores discordam entre si quanto à possibilidade de se distinguir um carbonato precipitado em grãos finos por ação indireta dos organismos de um carbonato precipitado inorgânicamente; se a diferenciação é difícil em sedimentos recentes, ela é certamente impossível em rochas mais antigas, onde recristalizações posteriores apagaram eventuais diferenças estruturais mínimas que porventura existissem originalmente.

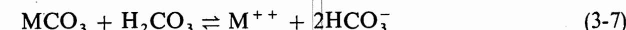
Uma vez depositado em sedimentos no leito, o $CaCO_3$ gradualmente se endurece, formando calcário por uma série de processos que são descritos coletivamente como *diagênese*: a formação de cristais maiores à custa de menores, transformação de aragonita em calcita, substituição de outros materiais por calcita e deposição da calcita entre os grãos pelas soluções em circulação. A facilidade com que o $CaCO_3$ recristaliza, mesmo a baixas temperaturas, é comprovada pelos grãos grosseiros e acavalados que são encontrados em muitos calcários antigos. Um detalhe inexplicado na geoquímica do carbonato é o fato de que alguns calcários antigos do paleozóico, permaneçam sob forma de grãos finos, em contraste flagrante com as estruturas recristalizadas que são comuns em calcários muito mais recentes.

Assim, a química do carbonato de cálcio nos processos geológicos está muito bem esclarecida. Grande parte está incorporada nos deslocamentos do equilíbrio com ácido carbônico e bicarbonato, embora outros conceitos adicionais sejam necessários para explicar as relações entre os dois polimorfos, o comportamento dos grãos finos, o efeito dos eletrólitos dissolvidos e a influência dos organismos. Um tratamento quantitativo só é possível para as soluções de água fresca, relativamente simples, mas podemos obter valôres numéricos em concordância com as quantidades observadas mesmo no caso de soluções bastante concentradas, como é o caso da água do mar. Verificaremos que as regras de solubilidade deduzidas nesta seção aplicam-se igualmente a outros precipitados químicos de interêsse geológico e que outros carbonatos são governados por equilíbrios semelhantes aos que utilizamos para o carbonato de cálcio.

3-9. OUTROS CARBONATOS SIMPLES

Generalidades

Todos os carbonatos que precipitam sob forma de sedimentos são, de alguma forma, solúveis no ácido carbônico e todos êles cristalizam a partir das soluções quando a concentração de ácido carbônico diminui. Isto significa que outros carbonatos entram em equilíbrios do tipo do equilíbrio do $CaCO_3$ [Eq. (2-16)], segundo reações que podem ser expressas:



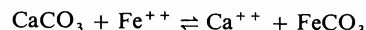
$$MCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons M^{++} + 2HCO_3^- \qquad (3\text{-}7)$$

onde M^{++} representa Fe^{++}, Sr^{++}, Mn^{++} etc. Da mesma forma que o $CaCO_3$, os outros carbonatos são mais solúveis quando a concentração do CO_2 dissolvido é alta, seja por causa da baixa temperatura, da alta pressão ou da decomposição de matéria orgânica; são menos solúveis quando o CO_2 é removido da solução, seja por aquecimento, por abaixamento da pressão, por adição de álcali ou pela atividade fotossintética das plantas. A química dos carbonatos é essencialmente simples e suas solubilidades podem ser correlacionadas com alguns deslocamentos de equilíbrios já bem compreendidos.

Produtos de solubilidade (atividade) dos carbonatos que se pode esperar encontrar em rochas sedimentárias encontram-se na Tabela 3-2. Esta tabela também indica as concentrações de metais medidas na água do mar, bem como as quantidades de metais que podem teòricamente existir na mesma solução em presença do $CO_3^=$ da água do mar, assumindo-se que os produtos de solubilidade foram aumentados de 50 vêzes. Êste fator é um número puramente empírico, obtido do fato de ser necessário obter-se uma concordância entre a (Ca^{++}) em equilíbrio com os $2 \times 10^{-5}M$ de $CO_3^=$ existentes na água do mar e as concentrações medidas. Êste fator inclui também as várias correções mencionadas anteriormente: coeficientes de atividade, associação de íons e a não esclarecida discrepância entre os valôres da solubilidade de $CaCO^3$ medidos e calculados. Pode-se assumir que outros carbonatos de metais bivalentes serão afetados por êstes mesmos fatôres de maneira semelhante aos $CaCO_3$; conseqüentemente, seus produtos de atividade devem ser multiplicados por um valor aproximadamente igual para representar o equilíbrio de solubilidade em água do mar. Os produtos de solubilidade modificados só têm sentido como ordens de grandeza, mas, mesmo com esta limitação, êles trazem à luz um fato importante: o único outro carbonato simples, além do carbonato de cálcio, que se aproxima da saturação na água do mar é o carbonato de estrôncio, $SrCO_3$. A concentração de B^{++} está abaixo da de equilíbrio porque o $BaSO_4$ é mais insolúvel que o $BaCO_3$ e porque a concentração

de $SO_4^=$ na água do mar é muito maior que a do $CO_3^=$. O teor de magnésio é mantido baixo pela lenta formação de dolomita e provàvelmente pela formação de minerais argilosos. Ferro e manganês não podem atingir altas concentrações na água do mar uma vez que êles são oxidados e precipitados sob forma de óxidos de valência superior. Não é, pois, de se admirar que o único carbonato simples que forma uma grande proporção das rochas sedimentárias é o carbonato de cálcio.

Observa-se freqüentemente a substituição de um carbonato por outro, tanto em rochas sedimentárias como em veios. As condições sob as quais esta substituição pode ocorrer podem ser deduzidas dos valôres indicados na Tabela 3-2. Por exemplo, a substituição de calcita por siderita dar-se-á segundo a seguinte equação:



$$CaCO_3 + Fe^{++} \rightleftharpoons Ca^{++} + FeCO_3$$

para a qual a constante de equilíbrio é

$$K = \frac{(Ca^{++})}{(Fe^{++})} = \frac{(Ca^{++})(CO_3^=)}{(Fe^{++})(CO_3^=)} = \frac{4{,}5 \times 10^{-9}}{3{,}0 \times 10^{-11}} = 150$$

Isto significa que, a temperaturas ambientes, a calcita será substituída pela siderita quando a primeira estiver em contato com uma solução contendo Fe^{++} numa concentração maior do que 1/150 da de Ca^{++}, e, do mesmo modo, que a siderita será substituída pela calcita sòmente se a solução tiver concentração de Ca^{++} maior do que 150 vêzes a do Fe^{++}.

TABELA 3-2 *Produtos de solubilidade de carbonatos e concentrações de íons metálicos na água do mar a 25°C*

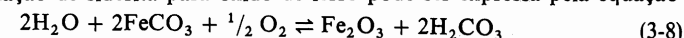
	Produto de Solubilidade do carbonato em água destilada	Produto de solubilidade × 50	Concentração de íon metálico medida na água do mar mol/litro	Concentração possível de íon metálico em equilíbrio com água do mar ($CO_3^=$ livre = $2 \times 10^{-5}M$)*
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	$2{,}0 \times 10^{-5}$	$1{,}0 \times 10^{-3}$	0,054	50
$CaCO_3$ (calcita)	$4{,}5 \times 10^{-9}$	$2{,}2 \times 10^{-7}$	0,010	0,01
$SrCO_3$	$2{,}5 \times 10^{-10}$	$1{,}3 \times 10^{-8}$	9×10^{-5}	6×10^{-4}
$BaCO_3$	$1{,}6 \times 10^{-9}$	$8{,}0 \times 10^{-8}$	5×10^{-8}	4×10^{-3}
$MnCO_3$	$6{,}0 \times 10^{-11}$	3×10^{-9}	4×10^{-8}	$1{,}5 \times 10^{-4}$
$FeCO_3$	$3{,}0 \times 10^{-11}$	$1{,}5 \times 10^{-9}$	2×10^{-7}	8×10^{-5}
$CoCO_3$	$1{,}6 \times 10^{-13}$	$8{,}0 \times 10^{-12}$	1×10^{-8}	4×10^{-7}
$NiCO_3$	$1{,}4 \times 10^{-7}$	$7{,}0 \times 10^{-6}$	1×10^{-8}	0,35
$CuCO_3$	$2{,}5 \times 10^{-10}$	$1{,}3 \times 10^{-8}$	5×10^{-8}	$6{,}5 \times 10^{-4}$
$ZnCO_3$	$1{,}5 \times 10^{-11}$	$7{,}5 \times 10^{-10}$	$1{,}5 \times 10^{-7}$	4×10^{-5}
$CdCO_3$	$5{,}2 \times 10^{-12}$	$2{,}6 \times 10^{-10}$	1×10^{-9}	1×10^{-5}
$PbCO_3$	$8{,}0 \times 10^{-14}$	$4{,}0 \times 10^{-12}$	$1{,}5 \times 10^{-8}$	2×10^{-7}

* O $CO_3^=$ total medido na água do mar é da ordem de $0{,}0002M$, mas Garrels e Thompson (1962) mostraram que uma grande parte desta quantidade está associada com outros íons, especialmente Mg^{++}, de modo que a concentração do $CO_3^=$ livre é sòmente cêrca de um décimo dêsse valor.

Carbonato de Ferro

Siderita precipita quando uma solução contendo Fe^{++} em abundância mistura-se com uma solução contendo HCO_3^- ou $CO_3^=$, ou quando uma solução contendo Fe^{++} e HCO_3^- evapora ou torna-se alcalina – em outras palavras, sempre que o equilíbrio da Eq. (3-7) é deslocado para a esquerda. A siderita não é um sedimento comum, pois a maior parte do ferro liberado pela exposição à atmosfera é oxidado diretamente a óxido férrico, e a quantidade de Fe^{++}, na maioria das águas de superfície, é imperceptìvelmente pequena. Sob condições anormais, seja quando o suprimento de ferro ferroso é grande, seja quando um meio redutor é mantido por matéria orgânica em abundância, a siderita pode precipitar em grandes quantidades – como aconteceu, por exemplo, durante a deposição de algumas partes da "formação ferrosa" na região do Lago Superior. Solidificações de siderita (minérios de ferro argilosos) são comuns em várias rochas sedimentárias, sendo formadas provàvelmente por deposição, depois de uma consolidação pelo menos parcial da rocha, de soluções de água do solo cujo oxigênio dissolvido tenha se extinguido.

A transformação de siderita para óxido de ferro pode ser expressa pela equação

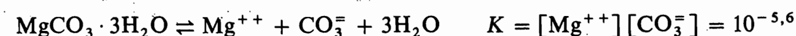


$$2H_2O + 2FeCO_3 + {}^1/_2\, O_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 \qquad (3\text{-}8)$$

Isto pode ser encarado como um processo de equilíbrio, deslocado para a direita na presença de oxigênio livre e deslocado para a esquerda quando existe matéria orgânica para utilizar o oxigênio. A posição de equilíbrio não depende apenas do oxigênio, mas também, de um modo complicado, do pH, desde que tanto o $FeCO_3$ como o Fe_2O_3 reagem com o ácido em excesso. Poderíamos estudar estas complicações estabelecendo uma expressão para a constante de equilíbrio, da maneira usual; mas é melhor prolongar a discussão até outros modos de manipulação de equilíbrios, descritos em capítulos posteriores.

Carbonato de Magnésio

As relações de solubilidade do carbonato de magnésio são complicadas pela existência de hidratos estáveis. Quando $CO_3^=$ é adicionado ao Mg^{++} a temperaturas ambientes, precipita-se ou o triidrato $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (o qual ocorre na natureza no raro mineral nesqueonita), ou o carbonato básico hidratado $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (o mineral hidromagnesita), dependendo da temperatura e do pH. O carbonato normal $MgCO_3$ (magnesita) provàvelmente se forma só a altas temperaturas, ou por lentas alterações de um dos carbonatos hidratados. Por isso, sob condições usuais, a precipitação do magnésio é controlada pelo produto de solubilidade de um hidrato:



$$MgCO_3 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons Mg^{++} + CO_3^= + 3H_2O \qquad K = [Mg^{++}][CO_3^=] = 10^{-5{,}6}$$

Êste produto, cêrca de 500 vêzes o da calcita, provàvelmente nunca é excedido em água do mar normal, a despeito da alta concentração de magnésio. Raramente, em salmouras obtidas por evaporação da água do mar ou da água de lagos salgados, a relação Mg/Ca torna-se suficientemente alta para haver a precipitação primária do carbonato de magnésio. Êste composto tambem aparece localmente como um produto da exposição à atmosfera de rochas ricas em magnésio, particularmente as rochas ultrabásicas. Presumìvelmente, o primeiro material a formar-se é um carbonato hidratado, o qual pode, posteriormente, ser alterado para magnesita, mas detalhes do processo não estão esclarecidos.

Alguns organismos marinhos, ao construírem suas conchas calcárias, incluem uma boa quantidade de magnésio na estrutura da concha. Êste material, ao se consolidar, forma o assim chamado "calcário de alto magnésio", Como isto é realizado e por que alguns organismos têm maior preferência pelo magnésio do que outros, são perguntas que permanecem sem resposta.

Carbonatos de Mn, Sr *e* Ba

Dos restantes carbonatos da Tabela 3-2, o $MnCO_3$ (rodocrosita) é o único que se sabe, determinadamente, que ocorre como sedimento primário. O manganês, como o ferro, é prontamente oxidado quando exposto ao ar, de modo que raramente ocorre Mn^{++} em abundância em águas de superfície e, em correspondência, o carbonato é raro. A estroncianita ($SrCO_3$) ocorre em rochas sedimentares, mas provàvelmente como um substituto ou como um produto de enriquecimento pela transformação em cinzas de outro material. O carbonato de cálcio formado no mar sempre contém um pouco de Sr, como seria de se esperar pelo fato de tanto o $CaCO_3$ quanto o $SrCO_3$ estarem próximos da saturação na água do mar, mas o $SrCO_3$ permanece como um constituinte mínimo do calcário, a menos que êle seja concentrado posteriormente por soluções. O sulfato de estrôncio, celestita, é mais insolúvel que o carbonato em soluções levemente ácidas, de modo que a celestita é um mineral mais comum em sedimentos do que a estroncianita, embora provàvelmente êle também nunca seja um precipitado primário. A viterita ($BaCO_3$) é exclusivamente um mineral de veio; ela não pode ocorrer em sedimentos pois a barita, $BaSO_4$, é mais insolúvel e a relação $(SO_4^=)/(CO_3^=)$ é suficientemente alta na maioria das águas de solo e de superfície para evitar a formação de carbonato.

3-10. O PROBLEMA DA DOLOMITA

A questão mais penosa na geoquímica dos carbonatos é a origem do carbonato duplo dolomita. O "problema da dolomita" pode ser enunciado muito simplesmente: a rocha de dolomita é um dos materiais sedimentários mais comuns, aparecendo como uma camada espêssa e extensa em sedimentos de tôdas as idades, da era pré-cambriana à cenozóica; não há evidência geológica indicando que sua formação se deu sob condições anormais de temperatura ou pressão; contudo, tentativas para obtenção de dolomita em laboratório, sob condições simuladas de sedimentação, falharam, e não se observou formação de dolomita na natureza em situações comuns de sedimentação. É verdade que a precipitação de dolomita em laboratório, a baixas temperaturas, foi recentemente relatada a partir de soluções com pH maiores que 9,5 e contendo altas concentrações de $SO_4^=$ e NO_3^-; é verdade também que uma pequena quantidade de dolomita foi observada, provàvelmente formando um precipitado primário, em deposições atuais de termas, em sedimentos de lagos salgados e em lôdos de lagoas salgadas sofrendo fortes evaporações por ação solar. Mas as condições extremas representadas tanto pelos experimentos de laboratório como pelas ocorrências de campo, comparadas com as situações usuais de sedimentação, fazem que a abundância de dolomita em registros de sedimentos pareça tôda muito misteriosa. Por que seria êste único sedimento químico tão notadamente anômalo?

Para responder, consideraremos primeiramente a cristalografia. O mineral dolomita é um carbonato duplo de magnésio e cálcio, $CaMg(CO_3)_2$, com uma estrutura que pode ser visualizada como a estrutura distorcida do NaCl (Sec. 5-1), na qual os aníons são grupos $CO_3^=$ e os catíons são Ca^{++} e Mg^{++} regularmente alternados. A alternação regular é importante. Esta é uma estrutura especial, de cristais altamente ordenados, a qual talvez leve um longo tempo para formar-se. Quando são feitas tentativas de precipitar dolomita em laboratório, o resultado usual é uma mistura de calcita e hidromagnesita, compóstos simples que podem formar-se ràpidamente na solução. Os carbonatos de cálcio ricos em magnésio existentes nas conchas de alguns organismos marinhos, referidos acima, não são dolomita, mas estruturas com uma distribuição não ordenada de Ca e Mg — outra vez o tipo de estrutura que se poderia esperar que se formasse bastante ràpidamente. A dolomita é ràpidamente obtida de modo artificial a temperaturas um pouco acima de 100°C, sendo a função da temperatura, provàvelmente, a de acelerar o movimento dos íons, de modo que o Ca e o Mg possam tomar seus lugares na estrutura ordenada dentro de um tempo razoável. Tentativas de preparar o composto a temperaturas sucessivamente mais baixas dão precipitados cujos padrões de difração por raios X apresentam as linhas características da dolomita tornando-se progressivamente menos numerosas e mais desordenadas. Uma dedução razoável dêstes fatos é que a dolomita se forma a temperaturas ambiente, tão lentamente que não temos possibilidade de observar o processo na natureza ou de reproduzi-lo em laboratório. Esta demora de formação, devida à necessidade de atingir uma estrutura altamente ordenada, parece uma resposta convincente para pelo menos uma parte do enigma da dolomita.

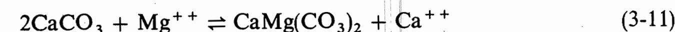
Seria de se esperar obter informação sôbre a origem da dolomita a partir dos dados de solubilidade, como se faz para outros carbonatos. A dificuldade está na incerteza sôbre a obtenção de equilíbrio na solubilidade. A quantidade de dolomita na solução pode ser medida com suficiente rapidez, mas não podemos estar seguros de que a solução tenha atingido a saturação, porque os íons não se recombinam para formar dolomita sólida. Um valor aproximado da solubilidade pode ser obtido dissolvendo dolomita em água e acompanhando as alterações da concentração de um de seus íons, ou do pH, até que a concentração não se altere mais; se resultados reproduzíveis puderem ser obtidos em tais experimentos, parece provável que uma condição próxima do equilíbrio foi atingida. A partir de experiências dêste tipo, Garrels, Thompson e Siever (1960) concluíram que o produto de solubilidade aparente

$$K = [Ca^{++}][Mg^{++}][CO_3^=]^2 \qquad (3\text{-}9)$$

é ligeiramente menor que o mesmo produto de íons obtido de uma mistura de calcita e magnesita tratada da mesma maneira. Em outras palavras, reações como



$$CaCO_3 + Mg^{++} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CaMg(CO_3)_2 + H_2CO_3 \qquad (3\text{-}10)$$

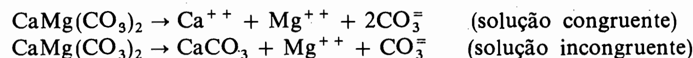


$$2CaCO_3 + Mg^{++} \rightleftharpoons CaMg(CO_3)_2 + Ca^{++} \qquad (3\text{-}11)$$

são deslocadas na direção da dolomita, em concentrações usuais de Ca^{++} e Mg^{++}, mas a diferença das solubilidades é tão pequena que há uma pequena tendência para fazer os dois íons assumirem a estrutura ordenada da dolomita.

Com relação ao valor numérico de K na Eq. (3-9), há ainda grande discordância. Valôres publicados variam de 10^{-17} a 10^{-19}; Garrels e outros determinaram um valor próximo do número menor, mas, na maioria, a estimativas por meios indiretos são favoráveis a um número mais próximo de 10^{-17}. Algumas interessantes medidas recentes de $[Ca^{++}]$, $[Mg^{++}]$ e $[CO_3^=]$ em águas de grutas, feitas por Holland e outros (1964), dão um produto de atividade maior que 10^{-15}, sem nenhuma precipitação de dolomita; qualquer que seja o verdadeiro valor do produto de solubilidade, isto indica que a saturação com respeito à dolomita pode persistir por longos períodos.

Uma outra dificuldade na medição da solubilidade da dolomita, ou de algum sal duplo similar, está na questão de saber exatamente como se dá a dissolução. O sal dissolve-se como um todo (solução *congruente*), dando quantidades equimolares de Mg^{++} e Ca^{++}, ou a parte mais solúvel do sal, o $MgCO_3$, dissolve em maior quantidade (solução *incongruente*)? As duas possibilidades podem ser simbolizadas



$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow Ca^{++} + Mg^{++} + 2CO_3^{=} \quad \text{(solução congruente)}$$
$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + Mg^{++} + CO_3^{=} \quad \text{(solução incongruente)}$$

As experiências de Garrels e outros indicam que a dolomita dissolve congruentemente a temperaturas ambiente, de modo que o uso da simples expressão da Eq. (3-9) para o produto de solubilidade está justificado. A temperaturas mais altas, contudo, trabalhos de outros indicam que a dissolução é, pelo menos em parte, incongruente.

Geològicamente não há muita evidência de que as dolomitas nas camadas mais velhas tenham se formado como precipitados primários, exceto, possìvelmente, as dolomitas associadas a depósitos resultantes da evaporação da água do mar. Muitas dolomitas contêm estruturas, em particular fósseis, que, originalmente, devem ter sido carbonato de cálcio, de modo que estas dolomitas certamente foram formadas por uma reação entre Mg^{++} e um sedimento de $CaCO_3$. A deficiente preservação de fósseis característica na dolomita, a aspereza da granulação e as cavidades e espaços porosos comumente observados são tôdas indicações de que a dolomita forma-se por reações como as Eqs. (3-10) e (3-11). O Mg^{++} pode ser proveniente da água do mar em contato com o sedimento calcário ou enterrado com êle, de íons retirados da estrutura original de $CaCO_3$ (particularmente em conchas), ou de soluções posteriores movendo-se através dos sedimentos; a reação pode representar uma adição de nôvo material [Eq. (3-10)], uma reposição do Ca^{++} original [Eq. (3-11)], ou mesmo precipitação parcial de pequenas quantidades da dolomita original. Em geral, para cada dolomita particular, é impossível classificar os efeitos destas várias reações. A conversão do carbonato de cálcio para dolomita comumente se dá logo após a deposição do sedimento original (durante a diagênese), como indica a substituição de leitos inteiros pela dolomita e a falta de influência na dolomitização das estruturas impostas posteriormente à rocha. Por outro lado, dolomitização parcial de alguns calcários ao longo de rêdes de pequenos veios deve representar o trabalho de soluções posteriores atuando na rocha sólida.

Por conseguinte, pormenores da formação da dolomita permanecem obscuros, mas recentes estudos experimentais somados às observações geológicas forneceram consideráveis evidências comprovadoras de que a maior parte da dolomita é produto de reações lentas alterando o carbonato de cálcio originalmente depositado.

3-11. FOSFATO DE CÁLCIO

A geoquímica dos sedimentos de fosfatos de muitos modos assemelha-se à dos carbonatos. Como os carbonatos, os fosfatos, na maioria, exceto os de metais alcalinos, são insolúveis em soluções neutras e alcalinas. Em soluções ácidas, êles dissolvem, pois o ácido fosfórico, como o ácido carbônico, é um ácido bastante fraco. As reações são um pouco mais complicadas, porque o ácido fosfórico tem três hidrogênios por molécula, ao invés de dois:



$$H_3PO_4(aq) \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 10^{-2,1} \qquad (3\text{-}12)$$



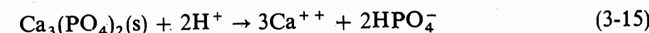
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{=} \qquad K_2 = 10^{-7,2} \qquad (3\text{-}13)$$



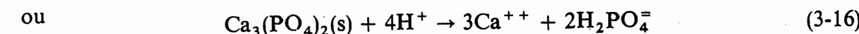
$$HPO_4^{=} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 10^{-12,4} \qquad (3\text{-}14)$$

Destas constantes de atividade podemos ver diretamente que o ácido em si é consideràvelmente mais forte que o ácido carbônico, já que K_1 é bastante grande; vemos também que os principais íons de fosfato em situações geológicas serão o $H_2PO_4^-$, em soluções ácidas, e o $HPO_4^{=}$, em soluções alcalinas. O íon simples fosfato, PO_4^{3-}, torna-se predominante sòmente para valôres de PH acima de 12,4 e, por isso, em situações geológicas é sempre mínimo; mas a quantidade exata dêste íon para diferentes pH é de importância crítica na discussão de precipitação de fosfatos, pois os fosfatos sedimentários comuns formam-se por uma combinação de PO_4^{3-} com cátions.

A dissolução de um fosfato simples em ácido pode ser representada por equações da forma



$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 2H^+ \rightarrow 3Ca^{++} + 2HPO_4^{=} \qquad (3\text{-}15)$$



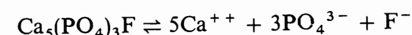
ou

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4H^+ \rightarrow 3Ca^{++} + 2H_2PO_4^{-} \qquad (3\text{-}16)$$

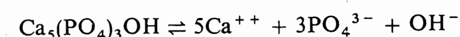
Estas equações são exatamente análogas à equações (2-29) e (2-28), respectivamente, para a ação de ácidos no carbonato de cálcio.

Quando uma solução de Ca^{++} é adicionada a uma solução de fosfato, a precipitação imediata é $Ca_3(PO_4)_2$ ou $CaHPO_4$, dependendo do pH. Êstes dois compostos são conhecidos como minerais, mas são muito raros. A química do fosfato de cálcio é complicada pela capacidade desta substância de reagir com outros materiais em solução para formar um composto ainda mais insolúvel chamado apatita, que é o mais abundante dos fosfatos minerais. Pròpriamente falando, a apatita não é um composto ou mineral simples, mas um grupo de substâncias aproximadamente similares cujas reações não estão ainda totalmente esclarecidas. A mais familiar das apatitas é a fluorapatita, cuja fórmula pode ser escrita tanto $[Ca_3(PO_4)_2]_3CaF_2$ ou $Ca_5(PO_4)_3F$. Esta é a apatita comum de rochas ígneas e é também um importante constituinte dos sedimentos de fosfato. Outra simples apatita é a hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$; tôdas as graduações existem entre esta e a fluorapatita, dependendo de quantos OH substituem o F na estrutura do cristal, e variedades intermediárias são mais comuns em sedimentos do que as variedades extremas. Na estrutura da apatita, são possíveis muitas outras substituições: Cl por parte do F e do OH, CO_3 e SO_4 por PO_4 e cátions como Sr, Y, Mn por Ca. Um mineral freqüente de modo particular nos fosfatos sedimentários é carbonato-apatita, com o CO_3 substituindo (provàvelmente) uma certa porcentagem dos grupos PO_4. As apatitas sedimentárias de composições diferentes são, geralmente, indistinguíveis, seja a ôlho nu, seja com auxílio de lentes; sua aparência é completamente amorfa e sua estrutura cristalina só pode ser observada com auxílio de raios X.

A grande insolubilidade dos compostos de estrutura apatítica é provada pelos valôres dos produtos de solubilidade da fluorapatita e da hidroxapatita:



$$Ca_5(PO_4)_3F \rightleftharpoons 5Ca^{++} + 3PO_4{}^{3-} + F^-$$
$$K = [Ca^{++}]^5 [PO_4{}^{3-}]^3 [F^-] = 10^{-60,4} \qquad (3\text{-}17)$$



$$Ca_5(PO_4)_3OH \rightleftharpoons 5Ca^{++} + 3PO_4{}^{3-} + OH^-$$
$$K = [Ca^{++}]^5 [PO_4{}^{3-}]^3 [OH^-] = 10^{-57,8} \qquad (3\text{-}18)$$

Como o cálcio é o único dos metais comuns no meio geológico que forma tais estruturas, o fosfato de cálcio, em suas diversas variedades, é o composto inorgânico do fósforo mais abundante. A geoquímica inorgânica do fósforo é principalmente um estudo do fosfato de cálcio, da mesma forma que a geoquímica inorgânica do carbono é principalmente um estudo do carbonato de cálcio.

Experimentalmente, a apatita foi formada de várias maneiras: por precipitação direta lenta, com contrôle cuidadoso do pH e das concentrações; por reação lenta de uma solução com fosfato de cálcio recém-precipitado; por substituição do carbonato de cálcio em reação com fosfato dissolvido. Mais ainda, uma determinada espécie de apatita pode ser modificada para uma outra espécie por meio de reações lentas com soluções apropriadas. Todos êstes processos provàvelmente aconteçam na natureza. A substituição do carbonato de cálcio é espetacularmente ilustrada por leitos de fosfato que consistem principalmente de fragmentos de conchas, onde o material calcário original das conchas foi completamente convertido em apatita. A precipitação direta é sugerida pela ocorrência de fosfato em camadas finas, uniformes e essencialmente não-fósseis, intercaladas com materiais sedimentários comuns tais como xisto e calcário xistoso; a formação Phosphoria Permiana no sul do estado de Idaho e nos estados adjacentes é um exemplo disto. A lenta conversão de hidroxiapatita em fluorapatita é exemplificada pelo teor de flúor nos ossos: material ósseo recente contém pouco flúor, mas ossos enterrados expostos à ação da água do solo apresentam teores cada vez mais altos com o decorrer do tempo; o aumento é tão regular que, em locais propícios, a análise do flúor dos ossos pode fornecer uma idéia aproximada de sua antiguidade.

A existência de leitos espessos de apatita sedimentária quase pura ("fosforita" ou "rocha de fosfato") foi por muito tempo um quebra-cabeça geológico. Tais leitos não são comuns, mas, em alguns lugares, êles são muito extensos, como por exemplo, no sudeste e no noroeste dos Estados Unidos, no norte da África, e na Rússia, a oeste dos Urais. O que é difícil compreender não é tanto o mecanismo da precipitação, mas o acúmulo de tão grandes quantidades de fósforo por longos períodos de tempo em determinadas áreas. A quantidade de fosfato dissolvido nas águas dos rios e dos oceanos é extremamente pequena. No oceano, seria de se esperar, baseando-se nas solubilidades, que o fosfato de cálcio precipitaria sob as mesmas condições gerais do carbonato de cálcio, de forma que o fosfato deveria ser um componente secundário da maioria dos calcários. Esta suposição é confirmada pela análise. Uma possível maneira de explicar os acúmulos de fosfato seria supor que os leitos calcários são extensamente dissolvidos por soluções de formação posterior e sua quantidade original de fosfato sendo concentrada sob a forma de matéria residual devido à maior insolubilidade desta. Uma explicação dêste tipo é aceitável para a maioria do fosfato encontrado nos estados do sudeste dos Estados Unidos, onde evidências geológicas indicam modificações consideráveis, provàvelmente através de muitos ciclos, dos sedimentos calcários contendo geralmente pouco fosfato.

Na formação Phosphoria do noroeste dos Estados Unidos, as bem conservadas estruturas sedimentárias sugerem, porém, uma precipitação direta do fosfato contido no mar Permiano, ou então uma possível conversão do sedimento calcário formado originalmente em fosfato logo após a sua deposição. De onde poderia ter vindo o fosfato para esta precipitação direta ou substituição? A única resposta possível seria atividade orgânica, pois sòmente nas proteínas e partes duras dos organismos o fósforo se acumula nos processos naturais. A longa discussão sôbre a origem da fosforita é,

principalmente, a determinação do fato de a influência dos organismos ser direta ou indireta.

Sêres vivos florescem principalmente nas primeiras dezenas de metros da superfície do mar, onde a luz solar pode penetrar. Quando organismos mortos e detritos orgânicos afundam abaixo dessa zona e se decompõem, o fósforo provindo da matéria orgânica transforma-se ràpidamente em fosfato dissolvido. Isto significa que as partes do mar abaixo da zona iluminada são relativamente ricas em fosfato e sua concentração permanece relativamente constante até grandes profundidades. Conseqüentemente, nas áreas marinhas onde aparecem turbilhonamentos — água das profundidades subindo à superfície — a água rica em fosfato deveria causar uma abundância inusitada de atividade orgânica. Isto de fato acontece nos oceanos atuais, pois em áreas de turbilhonamento, principalmente nas costas ocidentais dos continentes nas latitudes subtropicais, nota-se procunciada "produtividade" orgânica. Estas são também as partes do oceano onde se encontram escamas e nódulos de fosfato em sedimentos recentes da plataforma continental.

Poder-se-ia supor que o acúmulo de fosfatos na plataforma é um resultado direto dá atividade orgânica; a matéria orgânica tanto dos organismos pelágicos como dos habitantes das profundezas acumula-se tão ràpidamente que seu teor de fósforo é parcialmente convertido em apatita antes que ela seja completamente consumida pelos animais marinhos. Êste tipo de mecanismo parece provável para as fosforitas, contendo restos orgânicos abundantes sob forma de ossos, dentes e fragmentos de conchas. É, porém, menos plausível para leitos não fósseis, embora seja possível acrescentar a hipótese de que, nesses casos, a matéria orgânica acumulou-se sob forma de material mole e de granulação fina, cuja estrutura não se preservou.

Uma outra hipótese, atualmente muito em voga, afirma que o papel desempenhado pelos organismos na acumulação de fosfatos é indireto. As condições da água em turbilhonamento dirigindo-se à plataforma continental são favoráveis não sòmente ao florescimento de organismos, mas também à precipitação inorgânica da apatita. A água fria movendo-se das profundezas em direção à superfície é aquecida e tende a perder dióxido de carbono, tanto pela diminuição da pressão como pela atividade fotossintética das plantas existentes nessa zona. Assim, a água normalmente rica em fósforo desloca-se para uma região de pH alto, o que favorece a formação de depósitos de fosfato de cálcio, mesmo sem a ação intermediária dos organismos. Uma objeção imediata a esta idéia é a observação de que o mesmo conjunto de condições acima postuladas — a água se tornando mais quente e mais alcalina — deveria também conduzir à formação de carbonato de cálcio, de forma que o precipitado de fosfato deveria aparecer sòmente como um dos componentes secundários do lôdo e não como seu componente principal. A hipótese pode ser salva notando-se que, de acôrdo com os cálculos dos produtos de solubilidade, o fosfato pode precipitar dentro de uma gama ligeiramente menor de pH que o carbonato de cálcio; isto significa que ao aumentar gradualmente o pH da água de turbilhonamente, a apatita seria o único precipitado enquanto os limites desta gama não fôssem ultrapassados.

Se a influência dos organismos na precipitação do fosfato de cálcio é principalmente direta ou indireta e se a formação de apatita é principalmente por precipitação direta ou pela substituição rápida do carbonato de cálcio ou do fosfato de cálcio, são questões ainda não decididas. Talvez, como acontece em muitas discussões geológicas, todos os processos desempenhem um papel e as circunstâncias locais determinem qual o preponderante. De qualquer forma, tôdas as hipóteses modernas sugerem que o local mais provável para a acumulação de fosfato seja a parte externa da plataforma

continental, onde não há abundância de material residual, em latitudes onde o turbilhonar da água traz quantidades consideráveis de fosfato das profundezas. Estas condições são suficientemente raras para explicar a limitação dos leitos espessos de fosfato a algumas áreas geográficas e algumas linhas do diagrama das formações rochosas. Recentemente, foi demonstrada por Sheldon (1964), de maneira brilhante, a eficiência destas informações gerais como meio de previsões. Êle localizou um nôvo depósito de rochas de fosfato no sudeste da Turquia pela observação de que esta área deveria ter com o litoral cretáceo-paleocênico reconstituído a mesma relação que os depósitos da África do Norte e os do Centro Este.

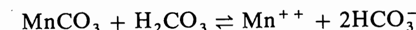
RESUMO. Os conceitos teóricos sôbre equilíbrio químico que desenvolvemos nos dois primeiros capítulos deram-nos aqui uma base para compreensão da geoquímica dos carbonatos e fosfatos em condições sedimentárias. A influência de ácidos e bases, de variações da temperatura e pressão, e a de outros íons sôbre a solução podem ser analisadas por simples processos de equilíbrio. Dado um depósito de carbonato de cálcio, podemos estabelecer limites nas condições geológicas sob as quais êle poderia ter depositado. Dada uma solução de composição conhecida, podemos prever as condições sob as quais o carbonato de cálcio nela contido precipitaria. Dadas informações sôbre a geologia de uma área, podemos sugerir onde o carbonato de cálcio deveria estar em processo de solução e onde deveria estar em processo de precipitação e ainda qual a quantidade de cálcio contida no solo em diversos pontos. Com base nas propriedades de outros carbonatos, podemos descrever as condições sob as quais êles deveriam substituir o carbonato de cálcio, ou serem substituídos por êste. Dêstes vários modos, a química fornece uma "compreensão" da geologia dos carbonatos.

Podem ser dadas respostas particularmente específicas e precisas às questões geoquímicas relativas aos carbonatos. Êstes compostos têm estruturas relativamente simples e seus processos de solução e precipitação envolvem na maior parte das vêzes, reações rápidas nas quais os íons em solução diluída têm um papel importante. Esta é a espécie de situação na qual as regras quantitativas de equilíbrio químico são particularmente eficientes como base para previsões. Quando voltamos nossa atenção para compostos mais complexos, de reações mais lentas, vemos que nossas explicações necessàriamente se tornam mais gerais e menos quantitativas.

PROBLEMAS

1. Explique por que a água do solo, em contato com calcário, é alcalina. Por que o pH é maior quando a água não está em contato com o ar?
2. Seria a calcita consideràvelmente solúvel em contato com uma solução cujo pH fôsse mantido em 4? Com uma solução com pH 11? Com uma solução contendo H_2S 0,1*M*? Com uma solução contendo HS^- 0,1*M*?
3. Quando hidróxido férrico é precipitado com amônia durante uma análise química, é uma prática comum aquecer a solução até a fervura antes de filtrá-la. Qual a finalidade do aquecimento?
4. A atividade do Cl^- seria maior ou menor na água do mar ou na água do rio Mississipe? Responda à mesma questão para o coeficiente de atividade.
5. Qual é a intensidade iônica de uma solução contendo NaCl 0,4*M* e $MgSO_4$ 0,1*M*? Se 0,01 mol de $CaCl_2$ forem dissolvidos num litro desta solução, qual será a atividade do Ca^{++}?

6. Calcule a solubilidade da calcita em água permanecendo em contato com uma atmosfera terrestre contendo CO_2 numa pressão parcial de 0,1 atm, e determine o pH da solução saturada.
7. (*a*) Sabendo que o produto de solubilidade da rodocrosita, $MnCO_3$, é $10^{-10,2}$, calcule a constante de equilíbrio para a reação

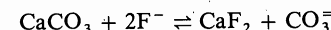


$$MnCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Mn^{++} + 2HCO_3^-$$

(*b*) Em têrmos qualitativos, como a constante de equilíbrio é afetada por uma mudança no pH de 6 para 8?

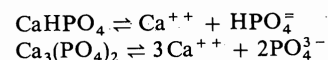
(*c*) Como a solubilidade do $MnCO_3$ é afetada por esta mudança?

8. Sugira explicações possíveis para os fatos de (*a*) carbonato de cálcio ser o carbonato mais abundante de rochas sedimentárias, e (*b*) cálcio, em condições sedimentárias, aparecer principalmente sob a forma de carbonato, mais do que na forma de sulfêto, cloreto, fluoreto, óxido, silicato ou fosfato de cálcio.
9. O produto de solubilidade (produto de atividade) do fluoreto de cálcio, CaF_2, em água pura, a 25°C, é $10^{-10,5}$. A concentração de Ca^{++}, medida na água do mar, é cêrca de 400 ppm e a do F^- cêrca de 1,4 ppm. Utilizando a Tabela 3-1 para calcular as atividades iônicas, mostre que êstes valôres estão de acôrdo com a observação de que a fluorita pràticamente nunca ocorre como um precipitado primário em sedimentos marinhos. Qual sedimento químico comum contém considerável quantidade de flúor?
10. Com os produtos de solubilidade do CaF_2 e do $CaCO_3$ (calcita), determine a constante de equilíbrio para a reação



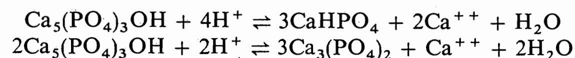
$$CaCO_3 + 2F^- \rightleftharpoons CaF_2 + CO_3^=$$

Êste número o capacitaria a fazer previsões sôbre os tipos de soluções que deveriam causar substituição da calcita por fluorita, ou da fluorita por calcita. Por exemplo, suponha que uma solução contendo $CO_3^=$ 0,001*M* e F^- 0,001*M* infiltre-se em calcário. A calcita seria substituída pela fluorita? Se a mesma solução entrasse em contato com um depósito de fluorita em um veio, a calcita substituiria a fluorita?
11. Em têrmos qualitativos, como uma leve alteração do pH afeta a capacidade de uma solução de substituir calcita ou fluorita? (Para as constantes de ionização do HF e do HCO_3^-, ver Tabela VII-2 no apêndice.)
12. Os produtos de solubilidade de $SrCO_3$ e $SrSO_4$ são, respectivamente, $2,5 \times 10^{-10}$ e $3,0 \times 10^{-7}$. As concentrações de Sr^{++}, $CO_3^=$ livre e $SO_4^=$ na água do mar são, respectivamente, $9 \times 10^{-5} M$, $2 \times 10^{-4} M$ e 0,028*M*. Supondo que o efeito da água do mar sôbre os produtos de solubilidade seja aproximadamente o mesmo, prever se seria a celestita ou a estroncianita a primeira a precipitar em locais onde soluções ocasionam grandes quantidades de Sr^{++} no mar.
13. Demonstre que a hidroxiapatita é mais estável em contato com água do mar do que com qualquer dos dois simples fosfatos de cálcio, $Ca_3(PO_4)_2$ e $CaHPO_4$. Isto é feito mais fàcilmente (Sillén, 1961) calculando os dois produtos de solubilidade:



$$CaHPO_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + HPO_4^= \qquad K = \text{aproximadamente } 10^{-7}$$
$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{++} + 2PO_4^{3-} \qquad K = \text{aproximadamente } 10^{-26}$$

e combinando êstes valôres com as constantes das Eqs. (3-14), (3-18) e (2-5) para obter constantes para as equações



$$Ca_5(PO_4)_3OH + 4H^+ \rightleftharpoons 3CaHPO_4 + 2Ca^{++} + H_2O$$
$$2Ca_5(PO_4)_3OH + 2H^+ \rightleftharpoons 3Ca_3(PO_4)_2 + Ca^{++} + 2H_2O$$

Calcule as duas constantes e compare os valôres de equilíbrio que você obtiver para $[Ca^{++}]/[H^+]^2$ com o valor dêste quociente na água do mar. Em qual sentido devem as reações realizar-se para serem atingidos os valôres de equilíbrio? Qual dos três compostos é, então, mais estável?

14. O mineral variscita, $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, tem um produto de solubilidade $10^{-22,1}$. Dê equações indicando a reação dêste mineral com ácido e calcule sua solubilidade numa solução com pH 3.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

AKIN, G. W. e J. V. LAGERWERFF, "Calcium carbonate equilibria in aqueous solutions open to the air", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, págs. 343-360, 1965. Um bom exemplo de literatura recente sôbre detalhes da precipitação de carbonato de cálcio em experiências de laboratório.

BARNES, I., "Geochemistry of Birch Creek, Inyo County, California, a travertine-depositing creek in an arid climate", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, págs. 85-112, 1965. Um exemplo particularmente bom de estudos recentes de deposição de carbonato de cálcio em condições naturais.

BUTLER, J. N., **Ionic Equilibrium, a Mathematical Approach**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1964. O Capítulo 12 dá uma discussão resumida excelente da teoria de Debye-Hückel e métodos de estimativa de coeficientes de atividade.

DAVIES, C. W., **Ion Association**, Butterworth & Co. (Publishers), Ltd., London, 1962. Esta é a fonte das equações aproximadas para coeficientes de atividade da seção 3-5. O livro dá uma apresentação detalhada de métodos de cálculo aproximado, teóricos e experimentais para problemas de íons complexos.

GARRELS, R. M. e C. CHRIST, Minerals, Solutions, and Equilibria, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. O Capítulo 3 abrange com grande detalhe o cálculo de equilíbrios de carbonato, para uma variedade de situações de importância geológica. Atividades e coeficientes de atividades estão bem explicados no Capítulo 2.

GARRELS, R. M. e M. E. THOMPSON, "A chemical model for seawater", **Am. Jour. Sci.**, vol. 260, págs. 57-66, 1962. Cálculos de concentrações de importantes substâncias dissolvidas, e quantidades de associação iônica, a partir de constantes de dissociação e coeficientes de atividade.

GARRELS, R. M., M. E. THOMPSON e R. SIEVER, "Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure", *Am. Jour. Sci.*, vol. 258, págs. 402-418, 1960. Produtos de solubilidade e energias livres de formação calculados a partir de medidas de solubilidade; boa discussão das relações calcita-dolomita.

GOLDSMITH, J. R., "A simplexity principle and its relation to "case" of crystallization", *Jour. Geology*, vol. 61, págs. 439-451, 1953. Uma discussão da relação entre a estrutura do cristal e a taxa de precipitação, com referência especial à precipitação de dolomita a baixa temperatura.

HOLLAND, H. D., T. V. KIRSIPU, J. S. HUEBNER e U. M. OXBURGH, "On some aspects of the chemical evolution of cave waters", *Jour, Geology*, vol. 72, págs. 36-37, 1964. Um estudo interessante de alterações na composição de águas de cavernas e da solubilidade de calcita, aragonita e dolomita em tais águas.

KRAMER, J. R., "Sea water: saturation with apatites and carbonates", *Science*, vol. 146, págs. 637-638, 1964. Cálculos de equilíbrio considerando 1.200 análises da água do mar mostram que a água é levemente supersaturada com apatita e aproximadamente saturada com $CaCO_3$.

ROBERSON, C. E., "Carbonate equilibria in selected natural waters", *Am. Jour. Sci.*, vol. 262, págs. 56-65, 1965. Cálculos de equilíbrio mostram que algumas águas de fonte são insaturadas e algumas saturadas ou levemente supersaturadas com $CaCO_3$.

SHELDON, R. P., "Exploration for phosphate in Turkey", *Econ. Geology*, vol. 59, págs. 1.159-1.175, 1964. Uma explicação do modo pelo qual foram descobertos novos depósitos importantes de fosfato no sul da Turquia, pela aplicação de uma teoria em voga sôbre a origem das fosforitas.

SILLÉN, L. G., "The physical chemistry of seawater", M. Sears (ed.), Oceanography, *Am. Assoc. Adv. Sci.* Pub. 67, págs. 549-581, 1961. Uma discussão detalhada de fatôres físico-químicos controlando as concentrações de substâncias dissolvidas no mar.

VON DER BORCH, C., "Distribution and preliminary geochemistry of modern carbonate sediments of the Coorong area, South Australia," *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 29, págs. 781-799, 1965. Um dos muitos trabalhos recentes descrevendo precipitações atuais de dolomita e outros carbonatos de magnésio em lagoas e em lagos salgados na árida costa sul da Austrália.

4 climatização química

Um outro processo geológico no qual devemos esperar que sejam úteis os conceitos químicos é a climatização de rochas na superfície da Terra. As reações de climatização de certo modo, são, as reações geoquímicas mais familiares de tôdas, porque se realizam ao nosso redor, sob condições normais de temperatura e pressão. As matérias-primas, os produtos, os agentes da climatização, são acessíveis para estudo no próprio local e podem também, fàcilmente, ser trazidos para o laboratório. Neste, certamente justificamos a idéia de que os princípios químicos deveriam dar-nos uma compreensão dos processos da natureza.

4-1. NATUREZA GENÉRICA DAS REAÇÕES DE CLIMATIZAÇÃO

Como acontece muitas vêzes, o problema torna-se menos simples do que aparenta à primeira vista. Como primeira causa, a climatização envolve processos mecânicos, bem como reações químicas — expansão da água ao congelar, desenvolvimento de raízes, inchação de minerais devido à hidratação. Nós falaremos aqui pouco sôbre êstes processos, simplesmente porque estamos focalizando nossa atenção sôbre detalhes químicos, mas não devemos esquecer que a climatização química é sòmente um aspecto do fenômeno global. Uma segunda e mais séria complicação no uso de conceitos químicos é a extrema lentidão da decomposição da rocha. Em contraste com as reações rápidas dos carbonatos que estudamos no capítulo anterior, as reações de climatização são indolentes, incompletas, muitas vêzes irreversíveis. No laboratório podemos fàcilmente reproduzir os materiais e as condições de climatização, mas quanto ao fator tempo nos frustramos. Esta é uma dificuldade comum em experiências geoquímicas: necessitamos séculos e temos apenas semanas ou meses à nossa disposição. A limitação de tempo é especialmente incômoda quando estamos lidando com processos de baixas temperaturas, como fazemos no estudo da climatização.

As reações químicas da climatização são bàsicamente simples. Os detalhes podem parecer complexos, mas o processo global não envolve nada mais além de ionização, adição de água e dióxido de carbono, hidrólise e oxidação. Surgem muitas dificuldades em virtude da complexa composição dos minerais e misturas de minerais que sofrem climatização, e não pelas reações em si.

Sob um outro ponto de vista, a climatização significa o cálculo aproximado do equilíbrio de um sistema envolvendo rochas, ar e água. É muito difícil definir com precisão um equilíbrio dêste sistema, mas êste deveria incluir minerais como limonita, quartzo e caulinita, geralmente substâncias mais simples que os minerais das rochas comuns de silicato. Atualmente a posição final do equilíbrio não é de grande importância, pois as reações são tão lentas que nós lidamos, na maior parte das vêzes, com processos só parcialmente completos. Por esta razão nosso conhecimento de climatização é em maior parte qualitativo e não quantitativo. Nós podemos interpretar quìmicamente o que acontece durante a decomposição de uma rocha, mas não temos meios de prever com precisão qual será o estado da rocha numa determinada época futura.

Não tentaremos definir ou delimitar o têrmo "climatização química" com exatidão. Reações de rochas e minerais com os componentes do ar e da água, que se realizam na superfície da Terra ou nas proximidades desta alguma coisa dêste tipo é o que geralmente se entende por "climatização química". Mas a climatização deveria incluir a alteração de minerais em minas situadas em profundidades de centenas ou mesmo mi-

lhares de pés, causadas evidentemente por água do solo originária, em grande parte, da superfície? Deveria ela abranger as alterações causadas pela água do mar sôbre as rochas, nas profundezas do oceano? Nós deixaremos em suspenso tais questões de semântica, limitando a discussão dêste assunto a rochas comuns existentes sôbre o solo ou a profundidades de alguns pés ou dezenas de pés da superfície.

4-2. MUDANÇAS NA COMPOSIÇÃO DAS ROCHAS

Uma abordagem ao tema climatização é considerar, a partir da rocha recém-formada, as suas mudanças de composição durante seus vários estágios de decomposição. Uma série de análises indicando tais mudanças é dada na Tabela 4-1.

TABELA 4-1 *Análises de gnaisse com quartzo-feldspato-biotita e do material climatizado dela derivado* (*)

A coluna I dá a análise de uma amostra de rocha recém-formada e as colunas II, III e IV dão as análises do material climatizado. Em geral, o grau de climatização aumenta da coluna II para a IV, mas não há certeza de que o material original seja precisamente o mesmo, nem de que a coluna IV represente um tempo de climatização maior que os das colunas II ou III.

Composição química porcentual, em pêso

	(I)	(II)	(III)	(IV)
SiO_2	71,54	68,09	70,30	55,07
Al_2O_3	14,62	17,31	18,34	26,14
Fe_2O_3	0,69	3,86	1,55	3,72
FeO	1,64	0,36	0,22	2,53
MgO	0,77	0,46	0,21	0,33
CaO	2,08	0,06	0,10	0,16
Na_2O	3,84	0,12	0,09	0,05
K_2O	3,92	3,48	2,47	0,14
H_2O	0,32	5,61	5,88	10,39
Outros	0,65	0,56	0,54	0,58
Total	100,07	99,91	99,70	100,11

Composição mineral aproximada, em porcentagens de volume

	(I)	(II)	(III)	(IV)
Quartzo	30	40	43	25
K-feldspato	19	18	13	1
Plagioclásio	40	1	1	?
Biotita (+ clorita)	7	traços	traços	0,2
Hornblenda	1	Zero	Zero	traços
Magnetita, ilmenita, óxidos secundários	1,5	5	2	6
Caulinita	Zero	36	40	66

* Fonte: Goldich, 1938.

Algumas palavras devem ser ditas sôbre métodos de estabelecer análises de rochas e de materiais delas derivados, antes de nos concentrarmos detalhadamente nas mudanças. A forma mais comum de apresentação é a mostrada na Tabela 4-1, na qual as concentrações dos elementos são dadas em têrmos de porcentagens em pêso de seus óxidos. Esta forma de apresentação é bastante tradicional, datando da época em que se pensava que as rochas e os minerais rochosos consistiam essencialmente de óxidos combinados de vários modos, de maneira que a análise representava o que se supunha serem os reais grupos constituintes das substâncias complexas presentes. Os minerais contendo oxigênio podem persistir sendo considerados formalmente como combinações de óxidos (por exemplo, a composição da albita tanto pode ser escrita $NaAlSi_3O_8$ como $N_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), mas sabemos que êste formalismo tem pequena relação com as atuais estruturas minerais. Os óxidos, contudo, continuam a ser convenientes em resumos de análises por outras razões que não a tradição: a maioria das rochas consiste, em grande parte, de minerais contendo oxigênio, mas o oxigênio não é, geralmente, determinado separadamente; idealmente os resultados de uma análise deveriam somar 100% (a menos que estejam presentes em abundância minerais sem oxigênio), e a precisão de uma análise pode ser avaliada, em parte, pela proximidade de seu total com 100; na maioria das transformações químicas comuns de material rochoso, digamos por climatização, metamorfismo, ou metassomatose, os elementos não estão, em geral, separados do oxigênio. Desde que tão comumente os óxidos comparecem nas análises, a maioria dêles recebe nomes curtos; os da Tabela 4-1 chamam-se, pela ordem, sílica, alumina, óxido férrico, óxido ferroso, magnésia, cal, soda e potassa. Esta ordem particular é, coincidentemente, também tradicional para os principais óxidos e tem o mérito de enumerar os elementos químicos relacionados entre si. Para finalidades especiais, naturalmente, as análises são muitas vêzes apresentadas de outros modos — como porcentagem em pêso dos elementos, porcentagem de mol dos elementos ou dos óxidos, ou em partes por mil, ou partes por milhão.

As análises químicas da Tabela 4-1 incluem, como último item, "outros", agrupando TiO_2, MnO, BaO, P_2O_5, CO_2 e S. Estas substâncias estão dadas separadamente na fonte de referência, mas estão em quantidades mínimas e não são pertinentes à presente discussão. No fim da Tabela estão as composições minerais (ou "modais") aproximadas, em porcentagem de volume.

São imediatamente evidentes, pela Tabela, as perdas de alguns constituintes: mais rápidas para o sódio, magnésio e cálcio, um pouco mais lentas para potássio e silício. Perdas dessa ordem são comuns em climatização de todos os tipos de rocha, mas não são, de nenhum modo, universais. Em cada caso particular, o constituinte que desaparece em primeiro lugar depende de vários fatôres — composição do mineral, textura da rocha, clima, drenagem, tempo de exposição — de modo que não pode ser estruturada nenhuma generalização que não contenha exceções.

Um problema mais difícil é determinar de *quanto* foi a perda de cada constituinte em uma série de análises como as da Tabela 4-1. Naturalmente, cada análise fornece apenas as quantidades *relativas* dos vários elementos presentes em um determinado estágio de climatização. Se, por exemplo, uma rocha climatizada perder a maior parte de seu sódio e de seu cálcio originais, mas apenas um pouco de alumínio e ferro, a análise indicará um aparente aumento dos dois últimos constituintes, como ilustrado pelas análises I e II na Tabela. Para explicar um par de análises indicando uma diminuição de alguns constituintes e um aumento de outros podemos, òbviamente, fazer inúmeras suposições. É possível que o aumento e a diminuição sejam ambos reais; em outras palavras, a climatização pode envolver perdas de alguns elementos e adição

de outros, permanecendo essencialmente constante a massa total da rocha. Ou, então, a climatização pode não afetar um constituinte enquanto que todos os outros diminuem; neste caso, o constituinte constante e os outros cujas perdas são apenas ligeiras apresentarão um aparente aumento. Ou, então, finalmente, a climatização pode ocasionar uma diminuição em todos os elementos; nestas condições, os que diminuíram menos apresentarão um aparente aumento. As análises, em si, não contêm nenhum dado que nos possibilite fazer uma escolha entre estas alternativas.

Se tivéssemos evidências independentes, tais como de quanto variou a massa, ou o volume, da rocha durante a climatização, nosso problema estaria resolvido. Habitualmente não se consegue obter tais evidências e nós só podemos prosseguir fazendo uma suposição arbitrária. A suposição comumente usada é a de que a alumina não varia consideràvelmente durante a climatização. Esta suposição parece razoável para solos em que a análise de material climatizado geralmente apresentada para o Al_2O_3 o maior aumento *aparente* e onde, em águas de superfície, o Al seja o menos abundante de todos os constituintes comuns das rochas. Considerando, contudo, que o alumínio não é totalmente ausente de águas correntes e águas do solo, a suposição não pode ser estritamente precisa.

O cálculo envolve as seguintes etapas, como ilustrado na Tabela 4-2.

TABELA 4-2 *Cálculo de ganhos e perdas durante a climatização*

As colunas I e III, dando as composições em porcentagem de pêso, são iguais às da Tabela 4-1, exceto pelo fato de que o êrro analítico em ambas foi distribuído, de modo que os totais são 100,00. A coluna *A* indica o pêso em gramas de cada óxido remanescente da climatização de 100 g de rocha recém-formada, calculados assumindo que o Al_2O_3 permaneça constante. A coluna *B* indica os ganhos e perdas, em gramas, dos diferentes óxidos, e a coluna *C* indica os mesmos ganhos e perdas em porcentagens das quantidades originais.

	(I)	(III)	(*A*)	(*B*)	(*C*)
SiO_2	71,48	70,51	55,99	−15,49	−22
Al_2O_3	14,61	18,40	14,61	0	0
Fe_2O_3	0,69	1,55	1,23	+0,54	+78
FeO	1,64	0,22	0,17	−1,47	−90
MgO	0,77	0,21	0,17	−0,60	−78
CaO	2,08	0,10	0,08	−2,00	−96
Na_2O	3,84	0,09	0,07	−3,77	−98
K_2O	3,92	2,48	1,97	−1,95	−50
H_2O	0,32	5,90	4,58	+4,36	+1.360
Outros	0,70	0,54	0,43	−0,27	−39
Total	100,00	100,00	79,40	−20,60	

1. Recalcule as análises distribuindo o êrro analítico, para obter o total 100,00 (Colunas I e III).

2. Adote o Al_2O_3 como constante. Durante a climatização, 100 g de rocha recém-formada diminui em pêso, de modo que o Al_2O_3 aumentou aparentemente de 14,61 para 18,40%. Em conseqüência, o pêso total diminuiu na relação 14,61/18,40, ou de 100 para 79,40 g. A quantidade de cada constituinte nas 79,40 g pode ser determinada multiplicando cada número da coluna III por esta mesma relação. Isto fornece os números da coluna *A*.

3. A diminuição (ou aumento) de cada constituinte é determinada subtraindo os números da coluna *A* dos da coluna I (considerando êstes últimos em gramas por 100 g ao invés de porcentagens). Esta diminuição dá os números da coluna *B*.

4. Calcula-se a diminuição ou o aumento porcentual de cada constituinte dividindo os números da coluna *B* pelos da coluna I, obtendo-se os números da coluna *C*.

Êste mesmo método de cálculo é muitas vêzes usado em análises indicativas de outras espécies de alterações de rochas, por exemplo, alteração hidrotérmica próxima de veios e intrusões ígneas. A suposição da presença constante de alumínio é, aqui, em solos mais instáveis e é parcialmente justificada pela ausência de prova de que o alumínio migre amplamente na formação de veios e auréolas metamórficas de contato.

4-3. SEQÜÊNCIA DAS ALTERAÇÕES MINERAIS

A diminuição habitualmente rápida de sódio, cálcio e magnésio, a perda mais lenta de potássio e silício, e a perda mais lenta ainda de alumínio e ferro são, naturalmente, reflexos da sensibilidade dos vários minerais à climatização. Ordinàriamente, os minerais ferromagnesianos decompõem mais ràpidamente que os minerais feldspáticos (embora não sempre), liberando magnésio, ferro e, em menores quantidades, cálcio e os alcalinos; a maior parte do ferro é imediatamente oxidado a óxido férrico, insolúvel, permanecendo assim com o material climatizado, ao invés de ser retirado em solução. Dentre os feldspáticos, o plagioclásio climatiza mais rápido que o K-feldspato, e o plagioclásio cálcico mais rápido que o plagioclásio sódico, liberando, portanto, sódio e cálcio mais ràpidamente que potássio. Quando os cations estão livres, as estruturas de Al-Si-O dos minerais originalmente de silicato são parcialmente decompostas e parcialmente reconstituídas nas estruturas dos minerais argilosos, de modo que sòmente uma parte do silício e uma pequena parcela do alumínio são absorvidos pela solução. Alterações típicas na composição de minerais durante a climatização estão indicadas na parte inferior da Tabela 4-1.

Estas conclusões sôbre a climatização de vários minerais estão substanciadas por exames de materiais climatizados de tamanho pequeno, recém-fragmentados e em seções finas e por trabalhos experimentais de climatização artificial de minerais e rochas. Uma observação prática comum, por exemplo, é que uma superfície de granito climatizada apresenta seus minerais escuros em grande parte convertidos em limonita, enquanto que os feldspáticos permanecem, comparativamente, como se fôssem recém-formados; além disso, o plagioclásio tem mais aparência de calcário que o K-feldspato. A decomposição relativamente rápida do feldspato de cal de soda é muitas vêzes notável em seções finas, onde os cristais de plagioclásio podem ser salpicados com pequenos grãos de minerais argilosos e calcita, enquanto que o ortoclásio ou microclínio está quase tão limpo e fresco quanto o quartzo. Experiências realizadas fazendo rochas e minerais pulverizados permanecerem em contato com água e ácidos diluídos da mesma forma apresentaram a decomposição mais rápida dos minerais ferromagnesianos e do plagioclásio cálcio, bem como a tendência do sódio, cálcio e magnésio dissolverem em maiores quantidades que os outros cations.

Com base em tais observações e experiências, os minerais comuns de rochas ígneas podem ser dispostos em uma série, ou melhor, em duas séries paralelas, de acôrdo com suas taxas de climatização:

Minerais ferromagnesianos	Minerais feldspáticos
olivina	plagioclásio Ca-Na
piroxênio	plagioclásio Na-Ca
anfíbolo	K-feldspato
biotita	muscovita
	quartzo

Estas séries têm uma espantosa semelhança com a ordem de cristalização de minerais magmáticos (Sec. 14-1), os minerais que se formam às mais altas temperaturas (olivina e plagioclásio cálcio), sendo aquêles mais suscetíveis aos processos de climatização. De modo geral, isto parece suficientemente razoável, embora, teòricamente, não seja uma conclusão necessária.

Neste ponto é essencial uma palavra de prevenção. As observações acima sôbre taxas de climatização são generalizações amplas, aplicáveis à maioria das rochas e à maioria das situações de climatização. Mas elas não devem ser tomadas como regras universais, pois as exceções são muito comuns. A biotita pode aparecer mais decomposta que a hornblenda, e os minerais ferromagnesianos de um granito podem apresentar-se mais frescos que seus minerais feldspáticos. A taxa de climatização é dependente de fatôres como granulação e quantidade de fraturas tanto quanto de susceptibilidade química, diretamente, de modo que fazer generalizações abrangendo todos os casos é quase impossível.

4-4. AGENTES DA CLIMATIZAÇÃO QUÍMICA

O ar sêco provoca a decomposição muito lenta da rocha, como é atestado pela maravilhosa preservação das inscrições esculpidas em pedras no árido clima do Egito datando de três a quatro mil anos atrás. A umidade acelera enormemente o processo, tanto porque a água, por si, é um agente ativo de climatização, como porque a água mantém em solução e, portanto, em contato íntimo com a superfície da rocha, muitas substâncias que reagem com os minerais da rocha. As mais importantes entre estas substâncias são o oxigênio livre, dióxido de carbono, ácidos orgânicos e ácidos de nitrogênio.

O oxigênio livre é importante na decomposição de tôdas as rochas contendo substâncias oxidáveis, particularmente ferro e enxôfre. As reações envolvendo oxigênio livre a temperaturas ambiente são lentas; um número qualquer de materiais ràpidamente oxidáveis, tais como, madeira, tecido, a maioria dos metais, carvão de pedra e petróleo, pode permanecer em contato com o oxigênio do ar quase indefinidamente, na ausência de água e com a temperatura permanecendo baixa. A água acelera a oxidação, provàvelmente por dissolver diminutas quantidades de minerais ou outros materiais, pois as reações de oxigênio são mais rápidas com substâncias dissolvidas, particularmente com íons, do que com sólidos. A água pode participar ela própria da reação, como na formação de hidratos, mas sua função é muito maior que a de catalisador — simplesmente propiciar uma situação favorável para processos que de outro modo seriam extremamente lentos.

O dióxido de carbono auxilia a decomposição principalmente por formar ácido carbônico quando é dissolvido em água. Tôdas as águas naturais expostas ao ar são soluções diluídas dêsse ácido — água de chuva, águas correntes, a maioria das águas do solo. Nós calculamos prèviamente que tal solução, na ausência de outras fontes de H^+ ou OH^-, tem um pH de cêrca de 5,7 (Sec. 2-3). Esta leve acidez faz da água natural um solvente muito melhor do que seria a água estritamente neutra, uma conclusão amplamente demonstrada por muitos trabalhos experimentais de dissolução de minerais em vários solventes.

Dependendo do local, as águas naturais contêm outros materiais que aumentam sua acidez. A decomposição do húmus do solo, por exemplo, adiciona à águas substâncias que abaixam normalmente seu pH para 4,5 ou 5,0, algumas vêzes mesmo para valôres abaixo de 4. A natureza exata destas substâncias permanece obscura. A acidez é devida, em parte, simplesmente à anormal concentração de CO_2 liberado pela decomposição e, em parte, pode ser atribuída às mínimas quantidades de simples ácidos orgânicos bem definidos. Na literatura geológica muitas vêzes se dá ênfase ao papel dos *ácidos húmicos*, mas a importância destas substâncias neste contexto é discutível. Estritamente, o têrmo "ácido húmico" refere-se a um dos mal-definidos grupos de compostos de alto pêso molecular, obtidos cozendo madeira em álcalis forte, em fogo brando, e então neutralizando com ácido; os ácidos húmicos têm a aparência de um precipitado gelatinoso o qual, se cuidadosamente lavado, pràticamente não apresenta nenhuma propriedade de ácido. No sentido comumente usado em geologia, a expressão tem um significado mais amplo e mais vago, referindo-se a qualquer material de coloração escura, em parte coloidal, obtido da decomposição de matéria orgânica e causador de acidez na solução. A acidez, contudo, é mais corretamente atribuída, provàvelmente, ao ácido carbônico e aos ácidos orgânicos simples do que aos ácidos húmicos.

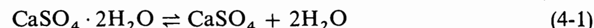
Os ácidos de nitrogênio HNO_3 e HNO_2 devem também exercer uma função, pelo menos pequena, na maioria das águas naturais. Êstes ácidos podem ser obtidos tanto por decomposições orgânicas e ações bacterianas em solos, como pela dissolução, em água de chuva, de óxidos de nitrogênio formados durante ligeiras pancadas. É incerto quão significativamente êstes ácidos contribuem para a acidez de águas naturais. Os ácidos de enxôfre H_2SO_3 e H_2SO_4 tornam-se importantes devido muito mais a fatôres locais, particularmente em regiões vulcânicas e em zonas oxidadas de depósitos de minérios de enxôfre, chegando, em alguns lugares, a reduzir o pH mesmo a valôres abaixo de 1.

Classificar os agentes de climatização dêste modo é uma útil introdução às reações de climatização, mas nenhuma inferência pode ser tirada sôbre as várias funções dos agentes individualmente. Na natureza, os processos de dissolução, hidratação, ataque com ácido e oxidação realizam-se simultâneamente; separá-los em reações específicas é apenas um método conveniente de classificá-los para discussão.

4-5. DISSOLUÇÃO E HIDRATAÇÃO

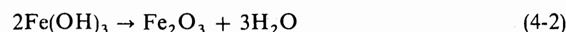
As reações de climatização mais simples são a dissolução de minerais solúveis e a adição de água para formar hidratos. A dissolução comumente envolve ionização, como na climatização de depósitos de sais e de leitos de gêsso, e como na dissolução, mais lenta, de rochas carbonatadas. A dissolução de sílica, por outro lado, forma a molécula neutra H_4SiO_4, sem qualquer ionização considerável na gama dos pH das soluções naturais.

As reações de hidratação e desidratação são mais misteriosas. A melhor compreendida talvez seja a alteração de gêsso para anidrita, e vice-versa:



$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 + 2H_2O \qquad (4\text{-}1)$$

As faixas de estabilidade dos dois minerais são razoàvelmente bem conhecidas, com base nas experiências, e as ocorrências geológicas encaixam-se suficientemente bem nos resultados experimentais, indicando que tanto a hidratação como a desidratação realizam-se ràpidamente na natureza. O fato de ambos os minerais poderem existir indefinidamente como espécimes de museus deve significar, naturalmente, que pelos padrões humanos, as reações são lentas. Muito mais lentas devem ser as reações envolvendo óxido férrico e seus hidratos, pois tanto a hematita como a limonita podem persistir por eras geológicas. Óxido férrico recém-precipitado, muitas vêzes descrito como $Fe(OH)_3$, é conhecido por ser instável com respeito ao óxido anidro:



$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O \qquad (4\text{-}2)$$

A relativa estabilidade da limonita e da hematita, como simbolizada aproximadamente na equação

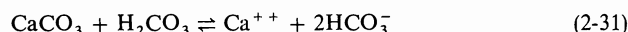


$$Fe_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2FeOOH \qquad (4\text{-}3)$$

é muito menos segura. A ocorrência comum de óxidos de ferro anidros e hidratados em situações geológicas similares sugere que a diferença de estabilidade não é grande e que reações de formação de um a partir do outro são extremamente lentas. Similar incerteza existe ao considerar as formas hidratadas e anidras de óxidos de alumínio e dos óxidos de manganês.

4-6. CLIMATIZAÇÃO DE CARBONATOS

Os carbonatos estão sujeitos ao ataque por ácidos porque o grupo carbonato $CO_3^=$ junta-se muito ràpidamente ao íon hidrogênio para formar o íon bicarbonato estável, HCO_3^-. (Recordar do Capítulo 2 que o HCO_3^- é o aníon direto do ácido carbônico, H_2CO_3, e também êle próprio um ácido, já que dissocia muito levemente em H^+ e $CO_3^=$.) Como um ácido, o HCO_3^- tem uma constante de dissociação de $5{,}0 \times 10^{-11}$; qualquer ácido mais dissociado que êste é capaz de reagir com carbonatos. O ácido carbônico, com um K de $4{,}5 \times 10^{-7}$, preenche êste requisito e é o solvente mais comum de carbonatos na natureza:



$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2HCO_3^- \qquad (2\text{-}31)$$

Esta reação foi antes amplamente discutida (Sec. 2-9).

A constante de equilíbrio da equação (2-31) (para calcita) é $4{,}4 \times 10^{-5}$, o que significa que uma solução em equilíbrio com o CO_2 atmosférico a 25° e não contendo nenhum HCO_3^- exceto os provenientes da própria reação pode dissolver calcita até uma concentração máxima de Ca^{++} de $4{,}7 \times 10^{-4}M$ (Sec. 3-1). A quantidade seria maior a temperaturas mais baixas, porque mais CO_2 poderia dissolver, dando uma concentração mais alta de H_2CO_3; a concentração seria também maior se o suprimento de CO_2 fôsse anormalmente grande, como é possível em fontes de água ou em locais onde a vegetação é ràpidamente decomposta; seria menor a altas temperaturas e também menor se a solução contivesse HCO_3^- de outras fontes. Tôdas estas são deduções familiares com base em considerações de equilíbrio. Na natureza, a dissolução

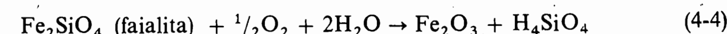
de cálcario em ácido carbônico é evidenciada pelas superfícies estriadas e com escoriações dos afloramentos de calcário, pelos alargamentos das fendas no calcário, e pela alta concentração de Ca^{++} (comumente 0,1 a 0,2M) em águas de solo de regiões calcárias. A despeito desta dissolução aparentemente rápida, o calcário forma, em geral, proeminentes falésias e cristas, especialmente em regiões áridas. Uma explicação possível é que muitos dos calcários são rochas densas, impermeáveis, dentro dos quais a água não pode penetrar fàcilmente, de modo que a climatização fica restrita a superfícies expostas e a fendas largamente espaçadas.

A dissolução de outros carbonatos simples em ambientes naturais dá-se pela mesma espécie de reação, sendo razoàvelmente previsível a intensidade de dissolução a partir das constantes de ionização. Por exemplo, o carbonato duplo dolomita é ligeiramente menos solúvel que a calcita, conforme experiências de laboratório (Sec. 3-10), e isto está de acôrdo com a comum observação de campo de que superfícies climatizadas de calcário apresentam áreas calcíticas mais profundamente atacadas pela erosão do que as áreas adjacentes que tenham sido dolomitizadas.

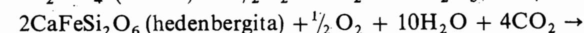
4-7. OXIDAÇÃO

Dentre os produtos da climatização, os óxidos de ferro são os mais notáveis pelas suas colorações brilhantes. Todos os óxidos formados em contato com o ar são óxidos férricos; êles incluem duas formas do composto anidro Fe_2O_3 (o mineral comum hematita e o menos comum óxido magnético maghematita) e pelo menos dois hidratos, goetita ($HFeO_2$) e lepidocrocita ($FeOOH$). Têm sido dados nomes de minerais a muitos outros supostos hidratos, mas suas existências como minerais isolados são bastante duvidosas. O material chamado limonita é composto principalmente de goetita finamente granulada, comumente misturada com uma quantidade maior ou menor de argila. O óxido férrico precipitado em laboratório pela adição de base ao Fe^{3+} tem uma notação convencional $Fe(OH)_3$, mas uma fórmula menos definida, como $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, seria mais apropriada. A côr do óxido simples é caracteristicamente vermelha e dos hidratos varia de amarelo a castanho, mas a côr não é um indicador seguro da composição pois depende, ao menos, tanto do estado de subdivisão e de pequenas impurezas quanto do grau de hidratação. As condições precisas de formação dos diferentes compostos e as condições sob as quais se realizam a hidratação e a desidratação são ainda muito imperfeitamente conhecidas. No momento, estamos interessados na alteração de compostos ferrosos para óxido férrico, e a forma particular que o óxido férrico assume é de importância secundária. Usaremos a fórmula Fe_2O_3 ficando subentendido que na natureza êste composto é muitas vêzes hidratado.

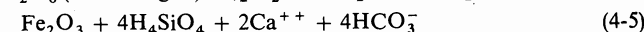
Qualquer composto ferroso em prolongada exposição ao ar é oxidado de acôrdo com reações da forma



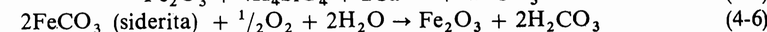
$$Fe_2SiO_4 \text{ (faialita)} + {}^1\!/_2O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_4SiO_4 \qquad (4\text{-}4)$$



$$2CaFeSi_2O_6 \text{ (hedenbergita)} + {}^1\!/_2O_2 + 10H_2O + 4CO_2 \rightarrow$$



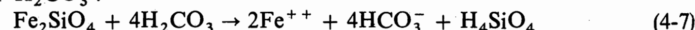
$$Fe_2O_3 + 4H_4SiO_4 + 2Ca^{++} + 4HCO_3^- \qquad (4\text{-}5)$$



$$2FeCO_3 \text{ (siderita)} + {}^1\!/_2O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 \qquad (4\text{-}6)$$

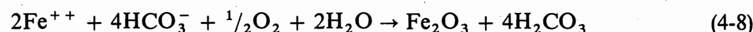
Equações dêste tipo expressam sòmente o resultado global do processo de oxidação: a fixação de ferro em óxido férrico, a liberação de sílica em H_4SiO_4 dissolvido ou em SiO_2 coloidal, e a ionização de metais não oxidáveis, como o cálcio. As reações, com quase tôda a certeza, realizam-se em etapas. Os detalhes não são conhecidos, mas,

muito provàvelmente, as reações envolvam uma dissolução lenta progressiva dos compostos por H_2CO_3:



$$Fe_2SiO_4 + 4H_2CO_3 \rightarrow 2Fe^{++} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4 \qquad (4\text{-}7)$$

seguida pela oxidação do Fe^{++}:



$$2Fe^{++} + 4HCO_3^- + {}^1/_2O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4H_2CO_3 \qquad (4\text{-}8)$$

As duas etapas podem ser muito distanciadas, no caso da dissolução original do ferro realizar-se sob condições redutoras (por exemplo, mediante a atividade de soluções contendo ou em contato com matéria orgânica); a segunda etapa sòmente teria seqüência quando a solução fôsse agitada num meio oxidante. Se a oxidação se realizasse em superfícies expostas, as duas etapas não seriam distinguíveis, pois o Fe^{++} seria oxidado tão ràpidamente que a quantidade presente a qualquer instante não seria detetada.

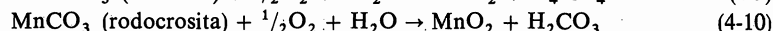
A habitual ocorrência de tais reações de oxidação é, naturalmente, um reflexo da grande estabilidade e da grande insolubilidade do óxido férrico. Esta substância é tão estável que outros compostos férricos são relativamente incomuns. Dependendo do local, o fosfato férrico (estrengita) ou o arsenato férrico (escorodita), ambos muito ligeiramente solúveis, podem manifestar-se, o mesmo acontecendo, em regiões áridas, com o sulfato férrico, mais solúvel. Sob condições brandas de oxidação em mares pouco profundos, o ferro férrico pode passar a glauconita [aproximadamente $KMgFe(SiO_3)_3 \cdot 3H_2O$], e, nas proximidades de fontes de água quente (talvez algumas vêzes também como resultado de um climatização comum), pode passar a jarosita [$KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$]. Mas, com certeza, a maior parte do ferro exposto à atmosfera aparece como óxido férrico, numa de suas várias formas.

Comportamento aproximadamente paralelo ao ferro tem a oxidação do manganês. Os resultados desta oxidação são menos notáveis porque o manganês é muito menos abundante que o ferro e porque os produtos de sua oxidação são castanho escuros ou prêtos ao invés de vermelho brilhante e amarelo-castanho. Não obstante, são muito comuns películas de óxido de manganês nas paredes de fendas e nas superfícies de rochas, em áreas desertas (verniz do deserto).

A oxidação dos minerais de manganês é mais complicada que a dos minerais de ferro, porque o manganês tem dois estados de valências mais altas que a do íon manganoso. O estado de valência + 3 é representado pelo mineral manganita ($MnOOH$) e o estado de valência + 4 pelo piroluzita (MnO_2). Em complemento, há uma multidão de óxidos minerais mais complexos nos quais está presente mais de um estado de valência; exemplos são braunita ($3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$), hausmanita (Mn_3O_4) e psilomelânio (aproximadamente $BaMn_9O_{18} \cdot 2H_2O$). De todos êstes, o que parece mais estável, em exposições prolongadas à atmosfera, é a piroluzita, de modo que a oxidação global de minerais de manganês pode ser representada por reações da forma



$$MnSiO_3 \text{ (rodonita)} + {}^1/_2O_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + H_4SiO_4 \qquad (4\text{-}9)$$



$$MnCO_3 \text{ (rodocrosita)} + {}^1/_2O_2 + H_2O \rightarrow MnO_2 + H_2CO_3 \qquad (4\text{-}10)$$

Também estas reações, sem dúvida, realizam-se em etapas e, também aqui, a primeira etapa é mais provàvelmente a leve dissolução dos minerais manganosos pelo ácido carbônico. A segunda etapa, a oxidação do Mn^{++}, pode realizar-se imediatamente após se as condições forem oxidantes, ou pode prolongar-se indefinidamente se a rocha estiver em contato com uma solução redutora. A segunda etapa pode ser mais complicada que a do ferro, porque os outros óxidos e óxidos mistos podem formar-se como compostos intermediários da formação de piroluzita.

Um terceiro elemento comum que é oxidado durante a climatização é o enxôfre. Em rochas ígneas e em veios, êste elemento ocorre principalmente em sulfetos — compostos com metais nos quais o enxôfre tem uma valência de −2. A oxidação pode alterar a valência para qualquer um dos diversos valôres mais altos, mas, em contato com o ar, o equilíbrio só é atingido quando o enxôfre alcança sua valência mais alta possível, + 6, na forma de um sulfato. As equações para tais reações podem ser decepcionantemente simples:



$$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4 \qquad (4\text{-}11)$$



$$ZnS + 2O_2 \rightarrow Zn^{++} + SO_4^{=} \qquad (4\text{-}12)$$

($PbSO_4$ está representado como não-ionizado porque é razoàvelmente insolúvel e, freqüentemente, aparece como incrustação de anglesita ou circundando galena; o $ZnSO_4$, por outro lado, é muito solúvel.) Estas reações, como as de oxidação do ferro e do manganês, na ausência de água, realizam-se com extrema lentidão, ou nem se realizam. A função da água é, provàvelmente, fornecer ácido carbônico para dissolver quantidades mínimas dos sulfetos:



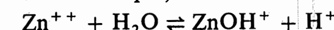
$$PbS + 2H_2CO_3 \rightleftharpoons Pb^{++} + H_2S + 2HCO_3^-$$

após o que o sulfêto de hidrogênio é oxidado:



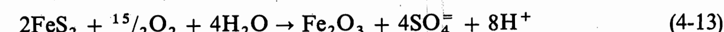
$$H_2S + 2O_2 + Pb^{++} + 2HCO_3^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2CO_3$$

As soluções resultantes da oxidação de sulfetos são ácidas em virtude da hidrólise do íon metálico dissolvido. Por exemplo,



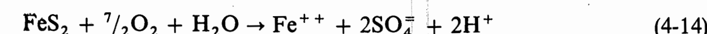
$$Zn^{++} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$$

A quantidade de acidez depende da estabilidade do complexo metal-hidroxila dissolvido (Sec 2-6). Para metais que formam óxidos e hidróxidos muito insolúveis, a hidrólise pode levar à precipitação do sólido. Esta espécie de reação é particularmente importante na oxidação do comum sulfêto pirita, FeS_2, e o ácido resultante é particularmente forte. A alta acididade resulta da formação do óxido férrico (ou um óxido hidratado), muito insolúvel:

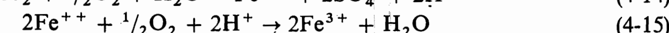


$$2FeS_2 + {}^{15}/_2O_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_4^{=} + 8H^+ \qquad (4\text{-}13)$$

Os resultados desta reação são evidentes em afloramentos de veios piríticos, onde as rochas são fortemente manchadas de óxido férrico amarelo e castanho, e onde a água do solo tem um gôsto aguçadamente ácido. Note que o enxôfre tem na pirita uma aparente valência de −1, ao invés da usual para sulfetos, −2; note também que a Eq. (4-13) representa a oxidação simultânea de dois elementos, Fe e S. Em regiões áridas, a oxidação da pirita freqüentemente dá minerais de sulfato de ferro, tanto ferroso como férrico, além da limonita ou hematita. Isto sugere que a reação pode realizar-se em etapas:

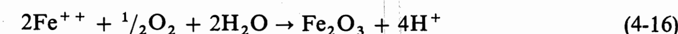


$$FeS_2 + {}^7/_2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{++} + 2SO_4^{=} + 2H^+ \qquad (4\text{-}14)$$



$$2Fe^{++} + {}^1/_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O \qquad (4\text{-}15)$$

ou



$$2Fe^{++} + {}^1/_2O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4H^+ \qquad (4\text{-}16)$$

Quanto do ferro torna-se Fe^{3+} ou $FeOH^{++}$ na solução [Eq. (4-15)] e quanto é precipitado como óxido [Eq. (4-16)], depende do pH da solução imediatamente próxima. O ferro dissolvido, Fe^{++} e Fe^{3+}, pode unir-se ao $SO_4^=$ para formar um ou mais sulfatos minerais, tornando a região suficientemente árida para que êstes compostos solúveis possam persistir. Em regiões úmidas o ferro é pràticamente todo oxidado e precipitado como óxido.

Enxôfre, ferro e manganês são os únicos elementos abundantes em rochas comuns para os quais a oxidação é uma parte importante da climatização. Muitos dos elementos menos comuns — cobre, arsênio, urânio, por exemplo — são oxidados quando seus minerais são expostos à atmosfera, mas estas reações serão melhor consideradas posteriormente em conjunto com a química dos depósitos de minérios (Capítulo 18).

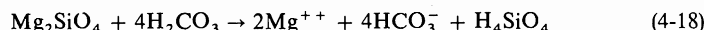
4-8. HIDRÓLISE DE SILICATOS

A climatização de silicatos é principalmente um processo de hidrólise (Sec. 2-7). Como simples exemplo, o mineral forsterita (olivina rica em magnésio) hidrolisa de acôrdo com a equação



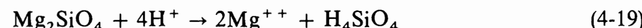
$$Mg_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow 2Mg^{++} + 4OH^- + H_4SiO_4 \qquad (4\text{-}17)$$

unindo-se o íon hidrogênio da água com o grupo silicato para formar o ácido silícico, muito fraco. As águas de superfície geralmente contêm um pouco mais de H^+ do que a água pura, em virtude do CO_2 dissolvido, e esta quantidade adicional de H^+ auxilia o processo de hidrólise. O ácido carbônico pode ser incluído na equação



$$Mg_2SiO_4 + 4H_2CO_3 \rightarrow 2Mg^{++} + 4HCO_3^- + H_4SiO_4 \qquad (4\text{-}18)$$

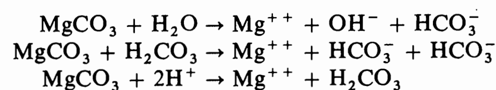
Em locais onde estão presentes ácidos mais fortes que o ácido carbônico, por exemplo, próximo de um veio contendo pirita, a reação torna-se simplesmente



$$Mg_2SiO_4 + 4H^+ \rightarrow 2Mg^{++} + H_4SiO_4 \qquad (4\text{-}19)$$

e os abundantes íons de hidrogênio são tão efetivos que a climatização em tais locais é profunda e completa, de modo fora do comum. Por conseguinte, a equação da hidrólise pode ser escrita de vários modos, dependendo da disponibilidade local de íon hidrogênio.

Estas reações são, na maioria das vêzes, exatamente análogas às que deveriam ser escritas para carbonatos:

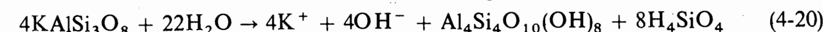


$$MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg^{++} + OH^- + HCO_3^-$$
$$MgCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Mg^{++} + HCO_3^- + HCO_3^-$$
$$MgCO_3 + 2H^+ \rightarrow Mg^{++} + H_2CO_3$$

A única diferença significativa é que o ácido fraco formado nas duas primeiras equações consiste de íons (HCO_3^-), ao invés de moléculas neutras (H_4SiO_4), o que reflete o fato de ser o ácido carbônico mais forte que o ácido silícico. Nenhuma das reações, nem para carbonato, nem para silicato, é estritamente reversível, pois, a temperaturas ambiente, a adição de Mg^{++} a uma solução ácida de bicarbonato ou silicato dá compostos hidratados no lugar de sais anidros.

Para silicatos contendo diversos cátions, a reação de hidrólise é menos simples do que para a forsterita, porque, em geral, os diferentes cátions dissolvem-se em taxas diferentes. Em qualquer estágio de climatização parcial, os grãos de silicato são recobertos por um revestimento externo do qual alguns cátions, preferencialmente, foram removidos; conseqüentemente, são os cátions que devem ter uma composição diferente da do mineral como um todo. Êste revestimento externo funciona como "blindagem" do interior de um grão e torna a dissolução da maioria dos silicatos extremamente lenta.

Os silicatos de alumínio envolvem a ulterior complicação de que um produto de sua climatização é quase sempre um mineral argiloso, um composto no qual uma parte do alumínio e do silício originais aparentemente permanece combinada. Nós podemos representar simbòlicamente a reação utilizando K-feldspato com um exemplo de silicato de alumínio e caulinita como mineral argiloso:



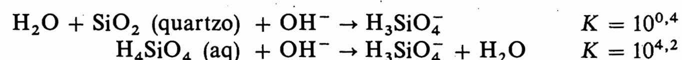
$$4KAlSi_3O_8 + 22H_2O \rightarrow 4K^+ + 4OH^- + Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 8H_4SiO_4 \qquad (4\text{-}20)$$

Esta é uma equação por demais simplificada, representando um processo que ainda não foi reproduzido em laboratório a baixas temperaturas. Pode-se demonstrar, de fato, deixando água em contato com feldspato finamente granulado, durante horas ou dias, que a solução torna-se ligeiramente alcalina e que ela contém um pouco de K^+, alumina e sílica; mas o resíduo sólido é ainda feldspato e não argila. A formação de caulim a partir de ortoclásio foi verificada a temperaturas acima de 200°C, mas, a temperaturas ambiente, deve ser um processo muito lento.

As especulações sôbre o mecanismo da reação da Eq. (4-20) são numerosas. É possível, por exemplo, que a hidrólise não se realize diretamente, mas numa série de etapas. Talvez a estrutura do feldspato decomponha-se passando primeiramente a gibsita, $Al(OH)_3$, estabelecendo-se a sílica livre como ácido silícico dissolvido e, então, a caulinita forme-se por uma reação posterior entre $Al(OH)_3$ e H_4SiO_4. Ou, talvez, a segunda reação envolva a quantidade mínima de alumínio que é dissolvido; ou, talvez, tanto a alumina como a sílica sejam separadas do feldspato como partículas coloidais, que se juntam posteriormente para formar caulinita. Evidências orientadoras de tais questões têm sido obtidas de recentes trabalhos experimentais indicando que alguns dos mais complexos minerais argilosos (montmorilonita, clorita, serpentina) podem ser preparados no laboratório, a temperaturas ambiente, através de lentas reações envolvendo soluções ou suspensões muito diluídas dos constituintes óxidos e hidróxidos. Dentre os argilosos, a caulinita é o mais difícil de preparar dessa maneira; dados experimentais considerando sua formação não são, até o momento, conclusivos. O fato de que pelo menos alguns dos minerais argilosos podem ser produzidos sintèticamente, a partir de seus óxidos, indica que um mecanismo por etapas é possível para a Eq. (4-20). Isto não prova que a reação não possa realizar-se diretamente. Algumas evidências geológicas sugerem que a formação de argila pode ser efetuada por qualquer dos dois mecanismos por uma conversão direta dos silicatos de alumínio *ou* por uma decomposição preliminar em alumina e sílica, dependendo do ambiente no qual a reação ocorre. Nós voltaremos a esta questão posteriormente, depois de uma discussão sôbre as estruturas de minerais argilosos (Sec. 7-4).

Independentemente do modo pelo qual a reação se processa, a hidrólise de silicatos sempre deixa a solução mais básica do que era no início. Se o agente de climatização fôr água pura, o pH subirá acima de 7 [Eqs. (4-17) e (4-20)]; se o agente fôr ácido carbônico ou outro ácido, a acidez será reduzida [Eq. (4-18)]. Esta generalização persiste para água quente nas profundezas, bem como para água fria próxima da superfície. *Qualquer solução em contato com minerais de silicato não pode continuamente permanecer apreciàvelmente ácida e, se o contato é continuado, a solução deve finalmente se tornar alcalina.*

O quanto alcalina ela se torna depende da natureza dos silicatos. Uma restrição no aumento da alcalinidade é determinada pelas reações das várias formas de sílica com OH^-:



$$H_2O + SiO_2 \text{ (quartzo)} + OH^- \rightarrow H_3SiO_4^- \qquad K = 10^{0,4}$$
$$H_4SiO_4 \text{ (aq)} + OH^- \rightarrow H_3SiO_4^- + H_2O \qquad K = 10^{4,2}$$

Êstes processos normalmente impedem o pH de elevar-se muito acima de 9.

Em tôdas estas reações a sílica liberada pela climatização é representada como em solução sob a forma de ácido silícico, H_4SiO_4. Certamente uma grande parte da sílica comporta-se dessa maneira, rumando para a água do solo e de superfície. Dependendo das condições locais, esta história pode ser diferente. Em lugares onde a sílica é liberada em altas concentrações ou onde soluções em climatização tornam-se localizadamente concentradas, alguma parte dela pode separar-se como SiO_2 coloidal ou amorfa. Parte da sílica, especialmente a proveniente de minerais dos grupos anfíbolo e piroxene, pode não se dissolver completamente, mas sim permanecer como resíduos amorfos da estrutura original do cristal. Algumas plantas são conhecidas por retirarem sílica de material em climatização e depois desprendê-la durante a decomposição na forma de partículas sólidas amorfas. Conseqüentemente, quantidade considerável de sílica pode ser abandonada durante a climatização, em parte talvez para, finalmente, unir-se com alumina para formar argila, em parte para recristalizar em diminutos grãos de quartzo.

Em resumo, a climatização de silicatos é principalmente uma reação de hidrólise, tornando a solução alcalina ou, pelo menos, reduzindo sua acidez, e apresentando, como produtos principais, catíons e ácido silícico em solução, e minerais argilosos como resíduos sólidos.

4-9. AMBIENTES DE CLIMATIZAÇÃO

Nós estudamos com algum detalhe as reações químicas envolvidas pela climatização. Vamos agora, de um ponto de vista mais amplo, considerar como é o processo de climatização afetado pelos vários ambientes.

O produto fundamental da climatização é o solo, e as variedades de solo devem dar-nos uma informação segura sôbre a influência do ambiente na climatização. Infelizmente, o solo é um material muito complexo, tão complexo que houvemos por bem adiar a discussão minuciosa até mais adiante; algumas observações gerais devem ser suficientes aqui. Os solos de ambientes diferentes apresentam características reconhecíveis, especialmente com respeito à natureza de seus minerais argilosos, as quais podem ser melhor atribuídas ao ambiente do que à rocha original. Solos de caulinita, por exemplo, são comuns em climas temperados, com precipitações pluviométricas de moderadas a fortes, ao passo que as argilas montmoriloníticas e ilíticas (minerais argilosos com alto teor de catíons, tais como magnésio, ferro e potássio) são mais abundantes nos solos de regiões semi-áridas. A influência mais notável do meio sôbre o solo é a formação dos solos vermelhos em partes úmidas do mundo nas regiões tropicais e subtropicais. Êstes solos contêm mais alumina e óxido férrico e menos sílica do que os solos das regiões mais frias; casos extremos dêsse tipo, chamados *lateritas*, consistem quase que inteiramente em alumina e/ou óxido férrico contendo quantidades ínfimas de sílica. A causa química para a decomposição da argila e eliminação da sílica, em condições de alta temperatura e alta precipitação pluviométrica, causou muitas discussões, mas permanece um problema não resolvido (Sec. 7-5).

Com exceção das diferenças nos minerais argilosos do solo, é difícil encontrar exemplos de diferenças acentuadas nos processos e produtos da climatização química causados apenas pelo meio ambiente. A deterioração se processa mais ràpidamente e é mais acentuada em climas quentes e úmidos do que em climas áridos, mas as reações químicas não apresentam diferenças aparentes. Granito climatizado da Carolina do Sul tem o mesmo aspecto do granito climatizado no Arizona, desde que o estágio de climatização em ambos seja o mesmo. Mesmo quando as rochas estão sujeitas a borrifos de água marinha, perto da costa, as reações fundamentais de climatização permanecem as mesmas.

Até onde se estende a zona de climatização? Estamos acostumados a pensar na climatização como um processo da superfície, mas é evidente que êste processo pode se dar a quaisquer profundidades onde haja penetração de ar e água. Minas, túneis e escavações freqüentemente apresentam provas de processos de climatização recentes a dezenas de metros de profundidade e a extensão dos efeitos do processo é determinada pela eficiência de circulação do ar e da água. O limite entre rochas climatizadas e não climatizadas pode ser extremamente irregular, com as partes mais maciças e impermeáveis da rocha permanecendo como núcleos de material não climatizado numa zona de climatização. O lençol d'água permanente de uma área geralmente coincide, pelo menos aproximadamente, com o tôpo da zona não-oxidada, provàvelmente porque o acesso de oxigênio e dióxido de carbono é muito mais difícil em lugares onde os interstícios rochosos estão continuamente cheios d'água. Em certos lugares, a posição dos antigos lençóis de água, acima dos atuais, pode ser decifrada pelas bruscas mudanças do grau de climatização em função da profundidade.

O fato da climatização ocorrer em sedimentos enterrados é indicado pela aparência corroída dos grãos ferromagnesianos de menor duração e também pelo fato de que a maioria dos arenitos paleozóicos pràticamente não contem minerais que não sejam os mais resistentes, tais como quartzo, zircônio e turmalina. A diminuição progressiva dos minerais mais sensíveis nas rochas mais antigas indica que as reações de climatização podem se processar durante longos períodos. Isto nos traz de volta o problema de como definir a climatização: parte da decomposição dos minerais sensíveis pode ocorrer sob a influência das mesmas soluções que causam substituições e cementações no sedimento; onde estabelecer os limites entre climatização e litificação? Não há uma resposta simples e esta delimitação também não é muito importante, desde que reconheçamos a existência de processos distintos.

Devemos mencionar, como um último ambiente de climatização, o fundo do oceano. A climatização neste caso tem um nome especial, halmirólise ou decomposição submarina, mas, a despeito do comprimento da palavra, pouco se sabe sôbre êste processo. Os agentes disponíveis não diferem muito dos da terra, uma vez que a água do mar geralmente contém O_2 e CO_2 dissolvidos; a água em si é ligeiramente alcalina, mas o pH pode baixar até 5 ou 6 nos sedimentos a uma profundidade de alguns centímetros; a presença de quantidades consideráveis de magnésio, potássio e sódio na água, e de enxôfre proveniente da decomposição de matéria orgânica nos sedimentos do fundo faz que apareçam algumas diferenças em relação ao meio terrestre. Os produtos mais comuns da climatização submarina são minerais argilosos (principalmente ilita), óxido férrico e dióxido de magnésio, que são os mesmos da climatização terrestre. Alguns minerais típicos dêste ambiente diferente são a glauconita (silicato de K, Fe^{++} e Fe^{3+}) e filipsita (um zeólito de potássio). Os pormenores da climatização submarina são um campo promissor de pesquisa geoquímica.

PROBLEMAS

1. Tentou-se estabelecer um "índice de climatização", através do qual o conceito de "grau de climatização" pudesse ser tornado quantitativo. Por exemplo, um índice sugerido é a relação

$$\frac{\text{Mol de } CaO + MgO + Na_2O + K_2O - H_2O}{\text{Mol de } SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$

Conforme o material climatizado perde Ca, Mg, Na e K e parece ganhar Al e Fe, a fração evidentemente diminuirá. Calculando tais relações para uma série de rochas, podemos comparar seu grau de decomposição mais precisamente do que seria possível pelo uso de expressões qualitativas tais como "ligeiramente climatizado", "fortemente climatizado" etc. Acredita que seja uma boa idéia? Que vantagens e que dificuldades no cálculo do índice de climatização poderia indicar?

TABELA 4-3

	Recente	Climatizada
SiO_2	47,28	44,44
Al_2O_3	20,22	23,19
Fe_2O_3	3,66	12,70
FeO	8,89	
MgO	3,17	2,82
CaO	7,09	6,03
Na_2O	3,94	3,93
K_2O	2,16	1,75
H_2O	2,73	2,73
Outros	1,45	1,22
Total	100,59	98,81

2. Para análise da diábase recente e climatizada, na Tabela 4-3, calcule a perda ou ganho de cada constituinte, assumindo que o Al_2O_3 permanece constante. Faça os cálculos tanto em têrmos de gramas por 10°g como em têrmos de porcentagem das quantidades originais. Note que o comportamento do K e do Na são diferentes neste exemplo do que no caso do gnaisse climatizado visto na Sec. 4-2.
3. Você está comparando o teor de minerais pesados de duas amostras de areia, uma proveniente do tôpo de uma camada e a outra da parte inferior da mesma camada. A formação desta camada levou, pelo menos, centenas de milhares de anos e, pode-se assumir, que durante êste tempo a fonte do material de formação não mudou. Dos materiais, a seguir enumerados, quais seriam aquêles que deveriam apresentar menor teor na amostra tomada na parte inferior: zircônio, hornblenda, granada, olivina, biotita, labradorita, augite, turmalina, magnetita ou apatita?
4. Escreva as equações de balanço para as reações seguintes. Certifique-se de que suas equações são geològicamente congruentes, no sentido de que seus produtos são estáveis e podem coexistir num ambiente natural, dentro da gama de pH em que as reações se processariam. Assuma que as reações ocorrem a pressões e temperaturas normais. (*a*) A calcita se dissolve em ácido carbônico. (*b*) A grossulária ($Ca_3Al_2Si_3O_{12}$) reage com ácido carbônico. (*c*) A esfalerita se dissolve no ácido carbônico. (*d*) A nefelina se hidroliza. (Assuma que a caulinita é um dos produtos e que a nefelina pode ser representada pela fórmula simplificada $NaAlSiO_4$.)

5. Dê a relação dos principais produtos da climatização química de (*a*) basalto, (*b*) dolomita.
6. A hidrólise dos minerais silicosos durante a climatização provoca a formação de OH^- [Eq. (4-20)]. Explique por que êste processo geralmente não produz soluções com pH maior do que 9 durante a climatização de rochas silicosas comuns.
7. Por que a climatização do ortoclásio não pode ser discutida em têrmos de constante de equilíbrio de dissolução do $KAlSi_3O_8$?
8. O material dissolvido em 56 fontes permanentes, em rochas graníticas da região de Sierra Nevada, foi estudado recentemente por Feth, Roberson e Polzer (1964). O clima é temperado e relativamente úmido. A rocha é composta principalmente de granodiorita e quartzo monzonítico, sendo os principais minerais quartzo, ortoclásio, andesina, biotita e hornblenda. Não existe uma análise média da rocha, mas uma análise individual, indicada na Tabela 4-4, pode ser considerada como sendo representativa. A coluna da direita dá a composição média das águas de fonte em partes por milhão. Sugira uma origem para cada uma das substâncias dissolvidas, bem como as razões pelas quais as quantidades relativas são tão diferentes das quantidades relativas de óxidos correspondentes encontrados na rocha.

TABELA 4-4

Composição da rocha, % em pêso		Material dissolvido em fontes, ppm	
SiO_2	67,4	SiO_2	24,6
Al_2O_3	15,8 }	Al	0,02
Fe_2O_3	1,7 }	Fe	0,03
FeO	2,2 }		
MgO	1,3	Mg	1,7
CaO	3,1	Ca	10,4
Na_2O	3,5	Na	6,0
K_2O	4,2	K	1,6
		HCO_3	54,6
pH da água da fonte = 6,8		SO_4	2,4
		Cl	1,1

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

ENGEL, C. G. e R. P. SHARP — "Chemical data on desert varnish", *Geol. Soc. America Bull.*, vol. 69, págs. 487-518, 1958. Análise da cobertura de óxidos de magnésio e ferro das grandes rochas desérticas e discussão da origem durante a climatização.

FETH, J. H., C. H. ROBERSON e W. L. POLZER — "Sources of mineral constituents in water from granitic rocks", Sierra Nevada, U.S. Geol. *Survey Water-Supply Paper* 1535-I, 1964. Pormenores da climatização do granito num clima temperado úmido.

GOLDICH, S. S. — "A study in rocks weathering", *Jour. Geology*, vol. 46, págs. 17-58, 1938. Uma discussão minuciosa da climatização de diversas espécies de rochas, incluíndo análises de materiais climatizados e não-climatizados.

HARRISS, R. C. e J. A. S. ADAMS – "Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks", *Am. Jour. Sci.*, vol. 264, págs. 146-173, 1966. Um estudo detalhado dos perfis de solos feitos em cinco tipos diferentes de rochas graníticas, incluindo alterações mineralógicas e modificações nos elementos principais e secundários.

KELLER, W. D., W. D. BALGORD, e A. L. REESMAN, – "Dissolved products of artificially pulverized silicate minerals and rocks", *Jour. Sed. Petrology*, vol. 33, págs. 191-204, 1963. Um exemplo recente dos muitos trabalhos descrevendo os resultados de experiências realizadas na tentativa de reproduzir as reações de climatização no laboratório.

LIVINGSTONE, D. A., – "Chemical composition of rivers and lakes, chap. G in Data of geochemistry", 6.ª ed., U.S. *Geol. Survey Prof. Paper* 440-G, 1963. Uma compilação das análises de águas superficiais, com material dissolvido principalmente proveniente da climatização e uma discussão das taxas gerais de climatização por solução em várias partes do mundo.

REICHE, P. – "A survey of weathering process and products", *Univ. New Mexico Pub. in Geology*, 1950. Uma boa análise geral da climatização.

STEVENS, R. E. e M. K. CARRON – "Sample field-test for distinguishing minerals by abrasion pH". *Am. Mineralogist*, vol. 33, págs. 31-49, 1948. Experiências indicando os pH produzidos pela hidrólise de vários minerais silicosos comuns quando pulverizados sob água.

WHITE, D. E., J. D. HEM e G. A. WARING – "Chemical composition of subsurface waters, chap. F in Data of geochemistry", 6.ª ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440-F, 1963. Uma compilação das análises de águas do solo com uma breve discussão. Estabelecem-se critérios para distinguir águas cujos materiais dissolvidos provêm da climatização de rochas comuns das águas cujos materiais dissolvidos têm outras origens.

5 química estrutural

Os minerais argilosos, no capítulo precedente, foram considerados simplesmente como um grupo complicado de minerais formados pela hidrólise dos silicatos de alumínio. Isto é, òbviamente, um tratamento demasiadamente superficial do assunto, uma vez que os minerais argilosos formam o grupo mais abundante dos produtos sólidos da climatização. Para bem compreendermos a decomposição das rochas, a formação dos solos e a formação dos sedimentos xistosos, devemos examinar mais cuidadosamente os componentes da argila.

Isto, por sua vez, requer um estudo mais minucioso de algumas das características gerais das estruturas dos minerais. A química clássica, por si, pouco nos diz sôbre os diferentes minerais argilosos: suas fórmulas empíricas são complicadas, variando nos detalhes mas bastante semelhantes entre si e suas reações são, geralmente, lentas e incompletas. Como acontece com outros materiais silicosos, é na estrutura que devemos procurar a chave para um entendimento das argilas, mas a elucidação das estruturas argilosas estêve, por muito tempo, em atraso com relação aos outros minerais por causa de sua granulação fina e pela dificuldade encontrada em separá-los dos demais minerais. Nos últimos anos, um ataque concentrado ao problema por meio de raios X, microscópio eletrônico e análise térmica diferencial fêz evoluir ràpidamente a nossa compreensão dêsses minerais.

A química estrutural é uma ciência em rápida expansão, ìntimamente ligada à cristalografia e à física do estado sólido. Ela é importante na geoquímica para a compreensão de muitos materiais naturais além das argilas; por isto, desenvolveremos o assunto a partir de um ponto de vista generalizado. Felizmente, podemos limitar a discussão a um tratamento elementar dos princípios básicos, uma vez que os pormenores mais intrincados raramente são necessários à resolução dos problemas geoquímicos. Em seguida ao estudo geral das estruturas dos minerais, neste capítulo, e à introdução ao estudo dos colóides, no próximo capítulo, usaremos êstes conhecimentos básicos ao estudo dos minerais argilosos no Capítulo 7.

5-1. A ESTRUTURA DO NaCl

As estruturas químicas de maior interêsse para a geologia são as dos sólidos cristalinos, principalmente sólidos compostos de íons. Uns poucos materiais encontrados na natureza, como por exemplo, o diamante e o enxôfre, são compostos de átomos e não de íons. Outros, como o asfalto, são compostos de moléculas; nestes, a estrutura da molécula em si pode ser complexa e ela determinará as propriedades principais da substância. Mas as rochas, minerais e solos com os quais o geologista geralmente lida são compostos quase que inteiramente sólidos iônicos e sua estrutura serão o objeto do nosso estudo.

Um sólido cristalino comum, sal de cozinha, tem uma estrutura bastante simples que nos servirá de ponto de partida. O arranjo dos íons na estrutura é ilustrado pela Fig. 5-1. Note que o modêlo é essencialmente cúbico, que os íons Na^+ alternam com os Cl^-, que cada Na^+ está rodeado por seis íons Cl nos cantos do octaedro e cada Cl^- por seis íons Na^+. A figura mostra apenas o arranjo e não as dimensões; na realidade, devemos considerar os íons em contato com os seus vizinhos imediatos de tal maneira que todo o volume do cristal esteja ocupado, exceto os espaços entre as esferas (Fig. 5-2).

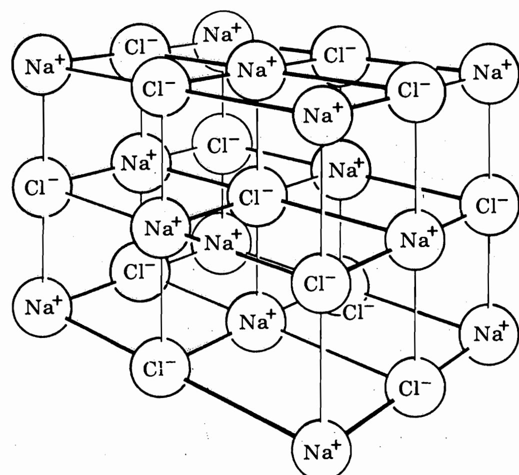


FIG. 5-1. *Arranjo dos íons na estrutura do NaCl. As dimensões e distâncias relativas não estão em escala. Fonte: Krauskopf e Beiser, 1966, p. 334.*

O que serão êstes objetos chamados "íons" que nós descrevemos como Na^+ e Cl^- e que nós representamos em diagramas por minúsculas esferas? Esta é uma pergunta, que exigiria uma excursão prolongada ao domínio da física quântica. Bàsicamente, um íon simples como Na^+ ou Cl^- consiste num núcleo positivo, compacto, composto de prótons e de nêutrons rodeados por elétrons negativos e, tanto o núcleo como os elétrons, sendo muito pequenos em relação às distâncias que os separam. A carga positiva do Na^+ significa que seu núcleo contém uma carga positiva (um próton) a mais do número de elétrons circundantes, e a carga negativa do Cl^- significa que êle contém um elétron a mais. Tudo isto é bastante simples, mas as dificuldades aparecem quando tentamos descrever o quadro mais especìficamente, definindo os arranjos e os movimentos dos elétrons. Para certas finalidades podemos imaginar os elétrons como sendo minúsculas partículas descrevendo órbitas em tôrno do núcleo, da mesma forma como fazem os planêtas em tôrno do sol, mas êste modêlo é demasiadamente simples para descrever todos os aspectos do comportamento dos elétrons. Na realidade, as posições e os movimentos dos elétrons não podem ser especificados com precisão; não podemos ir além de indicar a probabilidade de encontrar elétrons num determinado ponto dentro de um íon ou de um átomo. Isto nos dá uma imagem pouco nítida da unidade a partir da qual iremos construir nossas estruturas cristalinas.

Felizmente, os problemas mais profundos sôbre a natureza do elétron não são muito significativos na consideração das relações elementares entre os íons nos cristais. Para a nossa finalidade o único fator importante é lembrar que o íon consiste essencialmente em cargas elétricas muito separadas, de maneira que seus "limites" são os limites dos campos elétricos. Não podemos, pois, esperar que os íons se comportem exatamente como esferas rígidas, nem que seja possível dar valôres precisos aos seus raios e volumes.

O tamanho de um íon, a despeito do fato de que êle não pode ser definido ou medido com grande precisão, é um conceito útil na discussão das estruturas cristalinas.

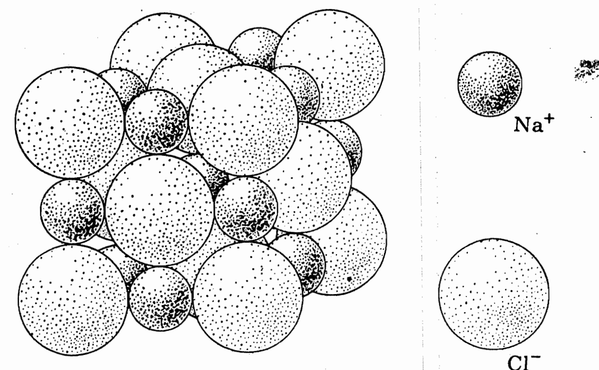


FIG. 5-2. *Arranjo dos íons na estrutura do NaCl, com dimensões desenhadas em escala. Fonte: Sienko e Plane, 1961, p. 174.*

conter $6{,}02 \times 10^{23}$ (n.° de Avogadro) "moléculas" de NaCl ou $6{,}02 \times 10^{23}$ íons Na^+ e idêntico número de íons Cl^-. A densidade do NaCl é 2,16 g/cm³, o que significa que êstes íons ocupam um volume de 58,5/2,16, ou seja, aproximadamente 27 cm³. Se assumirmos que os dois íons têm aproximadamente o mesmo tamanho, o volume de cada íon seria

Podemos ter uma idéia da ordem de grandeza das dimensões dos íons por um cálculo relativamente simples. O pêso molecular do cloreto de sódio nos diz que 58,5 g devem

$$\frac{27}{2 \times 6{,}02 \times 10^{23}} = 22 \times 10^{-24}\ \text{cm}^3$$

O diâmetro de um íon seria então a raiz cúbica dêste número, ou seja, $2{,}8 \times 10^{-8}$ cm e o raio $1{,}4 \times 10^{-8}$ cm (geralmente indicado por 1,4 Å = 1,4 Angstroms). Na realidade, os raios não são iguais, sendo o raio do Cl^- aproximadamente 1,8 Å e o do Na^+ aproximadamente 1,0 Å.

Podem-se obter valôres mais precisos das dimensões iônicas medindo os espaçamentos entre os planos nas estruturas cristalinas por meio de raios X, em combinação com medições das refratividades molares e cálculos da mecânica quântica. Os métodos de determinação das dimensões iônicas diferem nos detalhes e, em conseqüência, existem atualmente vários conjuntos de dimensões de raios. Algumas das diferenças são reais pois, para certas finalidades, os raios iônicos são definidos de formas diferentes e, conseqüentemente, medidos de formas diferentes. Algumas das diferenças podem ser atribuídas a incertezas experimentais e a diferenças entre os raios escolhidos como padrões. As discrepâncias são, geralmente, na segunda casa decimal e não tem muita importância para nós.

O conjunto de raios mais amplamente utilizado é o indicado no Apêndice IV e a Fig. 5-3 mostra gràficamente os valôres de alguns dos íons mais comuns. Êstes valôres são os assim chamados raios "octaédricos" calculados na hipótese de que o íon tem coordenação octaédrica — em outras palavras, que seus vizinhos mais próximos nas estruturas cristalinas são seis outros íons localizados nos vértices de um octaedro,

Cations	Raios	Coordenação com $O^=$	Aníons
K^+	1,33 A	8, 12	
Ca^{++}	0,99 A	6, 8	$S^=$ 1,85 A
Na^+	0,97 A	6, 8	$O^=$ 1,40 A
Mn^{++}	0,80 A	6	
Fe^{++}	0,74 A	6	OH^- 1,40 A
Ti^{4+}	0,68 A	6	
Mg^{++}	0,66 A	6	F^- 1,36 A
Fe^{3+}	0,64 A	6	
Al^{3+}	0,51 A	4, 6	
Si^{4+}	0,42 A	4	
C^{4+}	0,16 A	3	

FIG. 5-3. *Raios dos íons comuns em minerais constituintes de rochas.*

da mesma maneira que os seis íons Cl^- em tôrno de cada Na^+ na estrutura do NaCl. Para outros tipos de coordenação (por exemplo, tetraédrica, como no diamante), os raios seriam ligeiramente diferentes; por exemplo, o raio "octaédrico" do alumínio é 0,51 Å e o raio "tetraédrico" é aproximadamente 0,49 Å. A coordenação octaédrica é o tipo mais comumente utilizado para os cations de interêsse geológico e representa uma boa média entre os extremos encontrados nos cristais, daí serem os raios octaédricos os mais úteis.

Um arranjo como a estrutura do NaCl nas Figs. 5-1 e 5-2 representa, para êstes íons particulares, o modêlo mais estável, isto é, o arranjo no qual as fôrças entre partículas Na^+ e Cl^- adjacentes são máximas, ou, no qual a energia potencial é mínima. Se concentrarmos nossa atenção nas fôrças, podemos falar numa *ligação iônica* entre Na^+ e Cl^- e, como o NaCl é particularmente estável, descreveríamos esta ligação como sendo mais forte do que, digamos, num cristal de AgCl. Ou, se pensarmos em têrmos de energia, podemos dizer que a *energia cristalina* — a quantidade de energia necessária para desmembrar um mol de NaCl em íons individuais completamente separados — do NaCl é maior do que a energia cristalina do AgCl.

Pode-se esperar que o arranjo dos íons no cristal estaria intimamente ligado a algumas propriedades macroscópicas do mesmo, em particular sua simetria, clivagem e efeito na luz polarizada. O arranjo cúbico dos íons no cloreto de sódio, por exemplo,

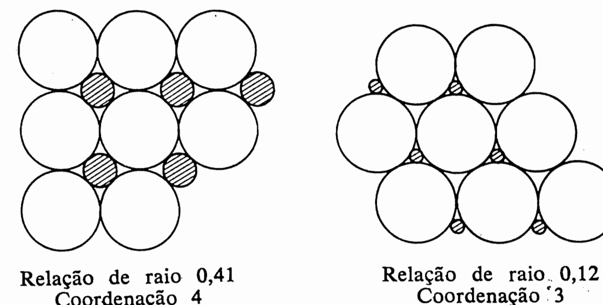
reflete-se no formato cúbico dos cristais de halita, nos três planos de clivagem perpendiculares entre si, e na capacidade da luz de atravessar êstes cristais com a mesma velocidade em tôdas as direções. Històricamente, estas propriedades megascópicas foram detalhadamente estudadas muito antes de se saber algo definitivo sôbre as partículas e os modelos geométricos das estruturas cristalinas. É um dos grandes triunfos da ciência do século XX ter descoberto que as estruturas internas, trazidas à luz pelos raios X, estão de acôrdo e explicam de forma elegante as complicadas interligações entre propriedades geométricas e óticas descobertas pelos cristalógrafos do século XIX.

5-2. OUTROS SÓLIDOS IÔNICOS

O arranjo dos íons no cloreto de sódio é muito simples e a correlação com as propriedades cristalinas elementares é claramente óbvia. Podemos achar arranjos e correlações semelhantes em outros sólidos cristalinos? Até que ponto podem as propriedades dos sólidos ser relacionadas com o arranjo geométrico dos íons considerados simplesmente como esferas duras e minúsculas?

Examinemos primeiramente compostos quìmicamente semelhantes ao NaCl, consistindo simplesmente num metal alcalino ligado a um halógeno. Êstes compostos apresentam apreciável semelhança, tanto em propriedades megascópicas como em arranjos de íons, exceto alguns sais de lítio, césio e flúor. Êstes três elementos têm íons de dimensões extremas, pequenos no caso do lítio e do flúor e grandes no caso do césio; conseqüentemente, podemos assumir que uma explicação para estas exceções está ligada de alguma forma com volumes iônicos diferentes. A hipótese mais simples possível é que uma dada combinação de íons formará uma estrutura na qual os íons estão agrupados da forma mais compacta possível, pois isto faria que as fôrças de interação fôssem máximas; o arranjo do agrupamento para conseguir esta compacticidade dependeria necessàriamente das dimensões relativas dos aníons e dos cations. Nesta hipótese, o nosso problema se torna puramente geométrico, ou seja, como dispor as esferas de tamanhos diferentes de tal forma que seu arranjo seja o mais compacto possível. O problema é ilustrado diagramàticamente, em duas dimensões, na Fig. 5-4.

FIG. 5-4. *Relação entre razão de raio e número de coordenação em duas dimensões.*



A geometria sólida nos fornece as seguintes regras para estruturas tridimensionais:

1. Se a *relação dos raios* (raio do catíon dividido pelo raio do aníon) estiver entre 0,41 e 0,73, o arranjo mais compacto será aquêle em que cada íon está cercado por seis íons de sinal contrário. Esta é a estrutura do cloreto de sódio (relação de raios Na^+/Cl^- = 0,54).

2. Se a relação de raios estiver entre 0,73 e 1,0, a máxima compacticidade será obtida quando cada íon estiver cercado por oito íons de sinal contrário. Isto é freqüentemente descrito como a estrutura do cloreto de césio (relação de raios Cs^+/Cl^- = 0,92).

3. Se a relação de raios estiver entre 0,22 e 0,41, cada íon poderá estar cercado por apenas 4 íons de sinal contrário. Isto é freqüentemente descrito como a estrutura da esfalerita (relação de raios Zn^{++}/S^{--} = 0,40). As exceções à afirmação genérica de que os compostos álcali-halógeno têm estruturas semelhantes à do cloreto de sódio é claramente explicada pelas regras de relação de raios acima expostas. Assim, para muitos compostos "1-1" (compostos cujas fórmulas contêm apenas um átomo metálico e um átomo não-metálico, tais como NaCl, ZnS, AlN) a predição da estrutura cristalina consiste meramente num exercício de geometria.

Necessitamos de mais um esclarecimento sôbre a nomenclatura. Nas estruturas do cloreto de sódio, com um arranjo de seis íons em tôrno de cada íon de sinal contrário, diz-se que o catíon tem um *número de coordenação* igual a seis, ou que êle é "6 -coordenado". Poderíamos considerar o aníon como tendo também um número de coordenação igual a 6, mas, por convenção, o têrmo é habitualmente empregado para os catíons. Os seis íons envolvendo um íon central estão localizados nos vértices de um octaedro e, assim, a estrutura do cloreto de sódio é freqüentemente chamada de *octaédrica*. Anàlogamente, a estrutura do cloreto de césio pode ser chamada *cúbica* e o íon césio terá um número de coordenação igual a 8. A estrutura da esfalerita é *tetraédrica* e o íon zinco na esfalerita é 4-coordenado. Nas estruturas minerais o aníon mais comum é o $O^=$, com um raio iônico de 1,40 Å; a maioria dos catíons mais comuns têm raios entre 0,60 e 1,00 Å, resultando em relações de raios com o oxigênio entre 0,43 e 0,72; daí, o número de coordenação mais freqüente em minerais é 6. Esta é a razão pela qual os raios iônicos são geralmente tabulados como raios octaédricos e não tetraédricos ou cúbicos.

O mesmo tipo de argumento geométrico pode ser utilizado para predizer as estruturas cristalinas de compostos como CaF_2, Na_2O, Fe_2O_3, onde os números de catíons e aníons não são mais iguais. Para a maioria destas substâncias, as predições combinam com os fatos observados tão bem como no caso dos sais 1-1.

Será então a cristalografia meramente uma extensão da geometria sólida? A resposta é òbviamente "não". Muito mais do que geometria está envolvido no assunto, mas até agora só examinamos exemplos selecionados para os quais o raciocínio geométrico está admiràvelmente bem encaixado. Em vista da complexa estrutura eletrônica dos íons é surpreendente que simples modelos geométricos de íons considerados como esferas sólidas sejam tão satisfatórios para um número tão grande de substâncias.

A falha do raciocínio puramente geométrico está indicada na Tab. 5-1, que mostra uma comparação entre números de coordenação previstos e observados para diversos catíons em compostos oxigenados. Para catíons cuja relação de raios está bem dentro dos limites teóricos, tais como Sr^{++} e Fe^{++}, a concordância entre valôres observados e previstos é excelente. Mas catíons como Ca^{++}, Na^+ e Al^{3+}, cujas relações são próximas aos valôres-limite, apresentam um número de coordenação variável que a teoria simplificada não poderia prever. Uma tabela semelhante para compostos de enxôfre

TABELA 5-1 *Comparação entre números de coordenação observados com números previstos a partir da relação de raios geométrica**

Íon	Relação de raios: Raio do íon / Raio do $O^=$	N.º de Coordenação previsto	N.º de Coordenação observado	Limite teórico das relações de raios
Cs^+	1,19	12	12	
				1,00
K^+	0,95	8	8–12	
Sr^{++}	0,80	8	8	
				0,73
Ca^{++}	0,71	6	6 ou 8	
Na^+	0,69	6	6 ou 8	
Fe^{++}	0,53	6	6	
Mg^{++}	0,47	6	6	
				0,41
Al^{3+}	0,36	4	4 ou 6	
Si^{4+}	0,30	4	4	
				0,22
S^{6+}	0,21	3	4	
B^{3+}	0,16	3	3 ou 4	

* Dados do Apêndice IV. Raio do $O^=$ = 1,40 Å.

mostraria discrepâncias ainda mais sérias. O raciocínio geométrico também não é viável para grupos aniônicos complexos, tais como $SO_4^=$, $CO_3^=$, AsS_2^-; êstes grupos apresentam distâncias inter-iônicas menores e maior estabilidade da que seria de se esperar considerando apenas as dimensões dos íons S^{6+}, C^{4+} e As^{3+}. Nosso próximo passo será investigar as razões dêstes desvios das regras estritamente geométricas.

5-3. LIGAÇÕES COVALENTES

A natureza do desvio das previsões baseadas na relação de raios pode ser ilustrada com alguns compostos de cálcio e de cádmio. Êstes dois metais têm íons com raios quase idênticos: 0,99 Å para o Ca^{++} e 0,97 Å para o Cd^{++}. Em seus compostos com o oxigênio (raio iônico 1,40 Å) as distâncias inter-iônicas são 2,39 Å para o CaO e 2,34 Å para o CdO. Até aqui nada de nôvo: a distância inter-iônica para o CdO é ligeiramente inferior à soma dos raios, mas a diferença não é maior do que a imprecisão dos raios. Para os sulfetos, porém, (raio iônico do $S^=$ = 1,85 Å) as distâncias inter-iônicas são 2,84 Å para o CaS e 2,51 Å para o CdS. Òbviamente, algo não está de acôrdo. Parece que os íons no sulfêto de cádmio estão espremidos uns contra os outros de maneiras que a distância inter-iônica é menor do que a soma dos raios. As estruturas cristalinas sugerem a mesma coisa: ambos os compostos deveriam ter a mesma estrutura que o NaCl (relação de raios aproximadamente igual a 0,55), mas a previsão é verificada apenas no caso do CaS; o CdS apresenta uma estrutura esfalerítica, indicando que os íons estão de tal modo deformados que sòmente quatro e não seis íons podem ser agrupados em tôrno de um íon de sinal oposto.

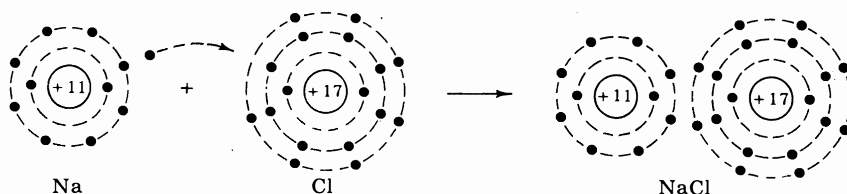


FIG. 5-5

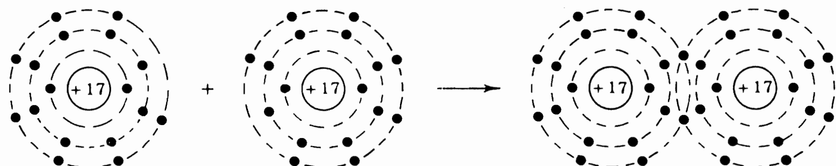


FIG. 5-6

A deformação dos íons é o modêlo mais fàcilmente visualizável do desvio da regra da relação de raios. Continuamos a considerar os íons como esferas, porém agora como bolas de borracha e não como bolas de bilhar. Consideramos que um íon deforma o outro, de modo que a distância entre centros é encurtada. Podemos dizer que um íon *polariza* o outro, implicando com isto que a simetria elétrica de um ou de ambos foi alterada; assim, no exemplo acima, o íon Cd^{++} polariza o grande íon $S^{=}$. Êste tipo de descrição é comum na literatura geoquímica mais antiga, mas não se adapta bem a um estudo quantitativo. Nos trabalhos mais recentes foram adotados outros modelos, baseados no aspecto mecânico-ondulatório do átomo.

O tratamento moderno focaliza a natureza da ligação entre os átomos num composto. Em compostos de caráter iônico simples, tais como NaCl, a formação da ligação entre dois átomos pode ser simbolizada de acôrdo com a Fig. 5-5. A característica essencial das *ligações iônicas* dêste tipo é a completa remoção do elétron mais afastado do centro de um dos átomos (Na) e sua incorporação na estrutura do outro (Cl), provocando neste último uma carga negativa e deixando uma carga positiva no Na. Os compostos como o CdS têm ligações de tipo diferente, nas quais os elétrons são parcialmente *compartilhados* pelos átomos em lugar de serem transferidos de um átomo para outro. A ilustração mais simples das ligações onde predomina o compartilhar de elétrons é dada pelas moléculas diatômicas dos halógenos, Fig. 5-6. Aqui, o par de elétrons centrais é igualmente partilhado por ambos os átomos, dando a cada um uma camada externa estável de 8 elétrons. Ligações semelhantes são características da maioria dos compostos de carbono, como se pode ver nas Figs. 5-7 e 5-8.

Ligações químicas dêste tipo, consistindo em pares de elétrons pertencentes conjuntamente a átomos adjacentes, são chamadas de ligações *covalentes* (ou homopolares). Os compostos com ligações covalentes diferem dos compostos iônicos, de uma maneira geral, por sua baixa solubilidade na água e por sua incapacidade de conduzir a corrente elétrica quando fundidos. A formação de ligações covalentes pode resultar em moléculas muito estáveis, com baixa atração intermolecular (por exemplo., Cl_2, CH_4, SO_2) nestes casos os compostos apresentam baixos pontos de fusão e de ebulição,

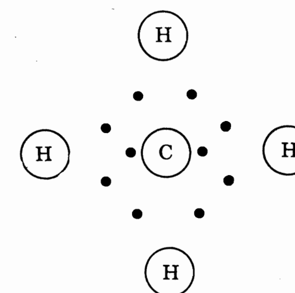


FIG. 5-7. *Metana, CH_4*

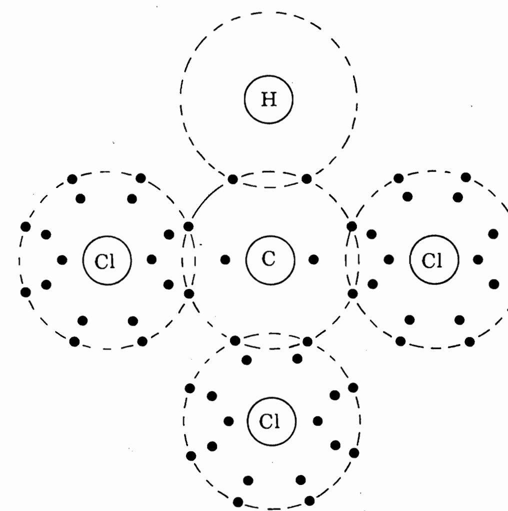


FIG. 5-8. *Clorofórmio, $CHCl_3$*

e formam sólidos mol e de baixa resistência mecânica. Por outro lado, estas ligações podem conduzir à formação de estruturas contínuas tridimensionais, nas quais os átomos estão ligados a outros átomos por todos os lados, como no caso do diamante; neste caso, as substâncias apresentam altos pontos de fusão e dureza excepcional.

As ligações iônicas no NaCl cristalino e as ligações covalentes no Cl_2 ou no diamante são casos extremos. Na maioria das substâncias, as ligações não são nem puramente iônicas nem puramente covalentes, mas apresentam um caráter intermediário; em outras palavras, o par de elétrons entre átomos adjacentes pode ser considerado

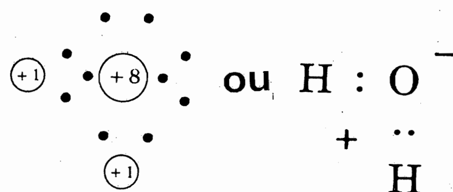
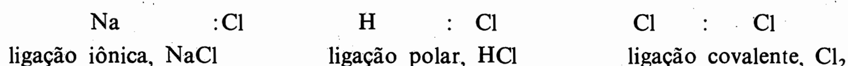


FIG. 5-9

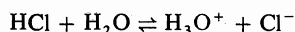
como ligeiramente deslocado em direção a um dos átomos, continuando, porém, ligado a ambos. Numa simbologia primitiva, poderíamos indicar



Na :Cl	H : Cl	Cl : Cl
ligação iônica, NaCl	ligação polar, HCl	ligação covalente, Cl_2

As ligações do tipo intermediário são chamadas *polar-covalentes*, ou simplesmente *polares*; o têrmo polar significa que uma das extremidades da ligação é relativamente mais positiva que a outra. A separação parcial das cargas pode fornecer moléculas polares (como HCl) ou pode ser compensada por ligações dirigidas em sentido oposto na mesma molécula (por exemplo, CCl_4). A água é um caso interessante: embora pudéssemos esperar que a polaridade das duas ligações compensassem uma a outra (H–O–H), a molécula não é linear, mas sim enviesada, Fig. 5-9. (Os quatro pares de elétrons em tôrno do núcleo do oxigênio estão aproximadamente localizados nos vértices de um tetraedro; o ângulo entre as ligações O–H é de 104, 5° valor próximo ao ângulo teórico do tetraedro, que é 109°28′.) Por causa desta não-linearidade, um lado da molécula apresenta uma carga negativa e o outro uma carga positiva.

Muitos compostos polares são solúveis na água, mas, geralmente, não tendem a se ionizar fortemente (por exemplo, açúcar e álcool). Alguns compostos polares, porém, reagem com a água, produzindo íons



$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Esta é uma representação mais precisa da reação comumente apresentada como sendo $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ (Sec. 2-1)

As ligações dos minerais que abrangem tôda a gama, desde iônicas até covalentes, podem ser descritas como tendo um tanto de "caráter iônico" ou um tanto de "caráter covalente". Por exemplo, no caso do CaS, a ligação é predominantemente iônica, enquanto que a ligação no CdS apresenta caráter mais covalente. As regras geométricas de relação de raios da seção precedente só se aplicam estritamente a compostos iônicos e apresentam desvios cada vez maiores quando as ligações se tornam mais covalentes. Felizmente, as ligações na maioria dos minerais comuns são suficientemente iônicas para que as regras mantenham a sua validez e os efeitos da covalência podem ser considerados como correções de pequena monta. Em outras palavras, para responder a uma pergunta formulada há alguns parágrafos atrás, a cristalografia mineralógica pode ser realmente considerada como essencialmente um exercício de geometria sólida, mas com muitas complicações oriundas do caráter parcialmente covalente das ligações.

As ligações nos radicais do tipo SO_4 e CO_3 são principalmente covalentes e particularmente fortes, o que significa que êstes grupos são estáveis e permanecem intactos

no decorrer de muitas reações químicas. Nas estruturas dos cristais, tais grupos são tão compactos que, numa primeira aproximação, êles podem ser considerados como simples unidades aniônicas. Por exemplo, a estrutura da calcita pode ser visualizada como uma estrutura de NaCl distorcida, com o Ca^{++} e o $CO_3^=$ íons fazendo o papel do Na^+ e do Cl^-.

5-4. ELETRONEGATIVIDADE

Até agora a discussão dos tipos de ligação foi inteiramente qualitativa. Notamos apenas que as ligações em alguns minerais têm um caráter parcialmente covalente, de forma que as previsões referentes a estruturas cristalinas, a partir das regras de relações de raios, não são totalmente exatas. Òbviamente, seria desejável tornar o conceito quantitativo exprimir a quantidade de caráter covalente por meio de números e relacionar êsses números com outras propriedades do elemento, de formas que o caráter covalente de uma determinada ligação pudesse ser previsto. Isto não foi realizado até agora, mas foram sugeridas diversas regras semi-empíricas pelas quais a quantidade de caráter covalente pode ser, pelo menos, estimada.

O mais bem sucedido dêstes esquemas está baseado num conceito chamado *eletronegatividade*. O sentido qualitativo geral desta palavra já é conhecido da química elementar: o cloro é um elemento eletronegativo, pois forma íons negativos em solução; o sódio é um elemento eletropositivo, pois forma íons positivos; o cobre é mais eletronegativo (ou menos eletropositivo) do que o ferro porque o Cu^{++} retirará elétrons do ferro metálico. A eletronegatividade de um elemento está claramente relacionada com o seu potencial de ionização (para catíons) e com a sua afinidade eletrônica (para aníons), mas a correlação não é simples. Dois exemplos de conjuntos de números indicando eletronegatividade são apresentados no Apêndice IV e, sob forma abreviada, na Tabela 5-2. Um conjunto, (na coluna "Eletronegatividade") consiste em valôres calculados por Pauling (1960) a partir das fôrças de ligação medidas pelos calores de formação, com uma gama arbitrária de valôres desde 0,7 para o Cs até 4,0 para o F. O outro conjunto ("Porcentagem de caráter iônico") é baseado nas eletronegatividades calculadas por Povarennykh (1956) a partir dos potenciais de ionização e das afinidades eletrônicas; os números não representam as eletronegatividades em si, mas porcentagens do caráter iônico das ligações com o oxigênio, calculadas a partir das eletronegatividades por Smith (1963).

O Apêndice IV está ordenado alfabèticamente para facilidade de referência, mas a Tabela 5-2 está ordenada de tal forma que mostra mais claramente as relações entre os dois conjuntos de números, bem como sua relação com as propriedades químicas dos elementos. A partir dos números de Pauling, pode-se generalizar que uma ligação formada por dois quaisquer átomos da tabela é quase que puramente covalente se as eletronegatividades forem semelhantes e, preponderantemente iônica, se as eletronegatividades forem muito diferentes. Note-se, por exemplo, que a diferença de eletronegatividade para o NaCl é 2,1, para o CaS 1,5, para o CuS 0,5 e para o CS_2 0,0, o que está de acôrdo com o caráter covalente crescente das ligações desta série. As porcentagens de Smith exprimem diferenças de eletronegatividade semelhantes para compostos de cada catíon com o oxigênio; assim, as ligações Na–O, Ca–O, Cu–O e C–O têm um caráter iônico de 83, 79, 57, 23%, respectivamente. Em geral, como seria de se esperar, os números de Pauling são baixos e os de Smith altos para os metais ativos da coluna esquerda da Tabela 5-2, e os números de Pauling são altos e os de Smith baixos para os não-metais da coluna direita. Como os dois conjuntos

TABELA 5-2. *Lista parcial de eletronegatividades e percentagens do caráter iônico de ligações com oxigênio**

Íon	Eletro-negati-vidade	% do caráter iônico	Íon	Eletro-negati-vidade	% do caráter iônico	Íon	Eletro-negati-vidade	% do caráter iônico
Cs^+	0,7	89	Mn^{++}	1,5	72	Si^{4+}	1,8	48
K^+	0,8	87	Zn^{++}	1,7	63	C^{4+}	2,5	23
Na^+	0,9	83	Sn^{++}	1,8	73	P^{5+}	2,1	35
Li^+	1,0	82	Pb^{++}	1,8	72	N^{5+}	3,0	9
Ba^{++}	0,9	84	Fe^{++}	1,8	69	Se	2,4	
Ca^{++}	1,0	79	Fe^{3+}	1,9	54	S	2,5	
Mg^{++}	1,2	71	Ag^+	1,9	71	O	3,5	
Be^{++}	1,5	63	Cu^+	1,9	71	I	2,5	
Al^{3+}	1,5	60	Cu^{++}	2,0	57	Cl	3,0	
B^{3+}	2,0	43	Au^+	2,4	62	F	4,0	

* Dados do Apêndice IV.

de números representam duas maneiras diferentes de calcular a eletronegatividade, a concordância está longe de ser perfeita. As discrepâncias são particularmente visíveis entre os metais da parte média do sistema periódico, indicado na coluna central da Tabela 5-2; por exemplo, os números de Pauling indicariam que a ligação Sn – O é menos iônica que a ligação Zn – O, enquanto que os números de Smith indicam o contrário.

É uma regra geral, ilustrada por êstes dois conjuntos de números, bem como por outros conjuntos que foram propostos como uma medida da eletronegatividade, que números podem exprimir convenientemente as propriedades químicas dos elementos nas extremidades dos períodos nas tabelas periódicas, mas quando tentamos exprimir as sutis e complicadas correlações entre metais no meio da tabela, aparecem dificuldades intransponíveis. A eletronegatividade é um conceito útil, mas no qual não podemos confiar integralmente para prever de forma correta o caráter das ligações e os números de coordenação de todos os tipos de compostos.

5-5. REGRAS GERAIS SÔBRE TIPOS DE LIGAÇÕES

Os raios iônicos e as eletronegatividades do Apêndice IV permitem formular algumas regras úteis referentes a ligações químicas:

1. Para um dado cation e dois aníons diferentes, a ligação com o aníon maior é mais covalente (MgS é mais covalente do que MgO).

2. Para um dado aníon e dois catíons diferentes, a ligação com o catíon menor é mais covalente (MgO é mais covalente do que BaO).

3. Para íons de tamanho semelhante e cargas diferentes, aquêle com a carga maior forma as ligações mais covalentes (Ca – O é mais covalente do que Na – O em Na_2O).

4. Íons de metais localizados no meio dos longos períodos da tabela periódica formam ligações mais covalentes com aníons do que íons de cargas e tamanhos semelhantes mas localizados nos primeiros dois ou três grupos da tabela (CdS é mais covalente do que CaS e FeO é mais covalente do que MgO).

Estas regras apresentam muitas exceções, mas são freqüentemente úteis quando se desejam fazer previsões qualitativas sôbre as estruturas dos cristais e sôbre a distribuição dos elementos raros nos materiais geológicos.

Tais regras, devemos frisar mais uma vez, são baseadas num modêlo tôsco das ligações de pares de elétrons, conectando íons esféricos algo deformáveis. O número de exceções a estas regras é uma medida da aproximação grosseira do modêlo. É possível refinar consideràvelmente as previsões calculando as energias e ângulos das ligações por meio da mecânica quântica (veja, por exemplo, Fyfe, 1964), mas, para a maioria das discussões geoquímicas, o quadro mais simples é satisfatório.

As ligações covalentes e iônicas são os únicos tipos de ligações que têm interêsse para a geologia, mas um terceiro tipo merece uma breve menção. A ligação *metálica*, característica de todos os metais, é formada tìpicamente em substâncias cujos átomos não têm suficientes valências de elétrons para combinar formando as estáveis camadas de 8, que são as mais comuns, seja por participação, seja por transferência. Neste caso, os elétrons podem ser visualizados como suficientemente livres para migrar de um átomo para outro e, conseqüentemente, capazes de se mover num metal sob a influência de uma diferença de potencial elétrico. Alguns dos sulfetos minerais, especialmente aquêles que apresentam brilho metálico, contêm elétrons parcialmente livres, mostrando, até um certo ponto, características de ligação metálica.

5-6. ESTRUTURAS DE SILICATOS

As estruturas cristalinas de maior interêsse na geologia são também as mais complicadas – as estruturas dos compostos chamados silicatos.

Notamos inicialmente que o elemento silício é um não-metal de eletronegatividade intermediária, tem uma valência igual a 4, e um número de coordenação também igual a 4, e que, conseqüentemente, a unidade fundamental das estruturas de silicato deveria ser o aníon SiO_4^{4-}, na qual o íon silício está rodeado por quatro íons oxigênio localizados nos vértices de um tetraedro. Esta previsão é realizada na natureza, pois o silício pràticamente sempre ocorre em tetraedros de SiO_4. Alguns minerais silicosos contêm êste grupo sob a forma de simples íons; por exemplo, a olivina (Mg_2SiO_4) tem uma estrutura consistindo em íons Mg^{++} e SiO_4^{4-} que se alternam, da mesma forma que a magnetita consiste em íons alternados de Mg^{++} e $CO_3^=$. Em tais compostos, o silício age como um não-metal típico e sua química estrutural não é mais complicada que a do enxôfre ou do fósforo ou do carbono nos carbonatos. Mas, comparado com êstes outros não-metais, o silício apresenta uma surpreendente versatilidade, pois seus compostos iônicos simples nada mais são do que os primeiros passos de uma química estrutural complexa que inclui anéis, cadeias, camadas e estruturas sólidas

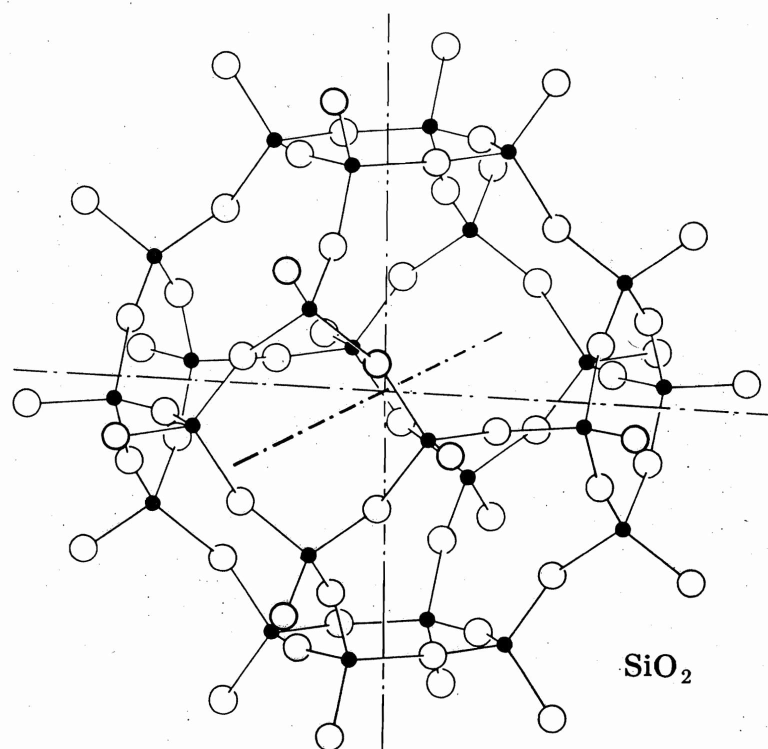


FIG. 5-10. *O arranjo dos tetraedros de SiO_4 na estrutura contínua dos minerais de SiO_2. Os círculos abertos representam $O^=$, os círculos pequenos cheios representam Si^{4+} Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 466.*

de grupos silício-oxigênio interligados. Por que deveria êste particular não-metal formar compostos de tão grande variedade?

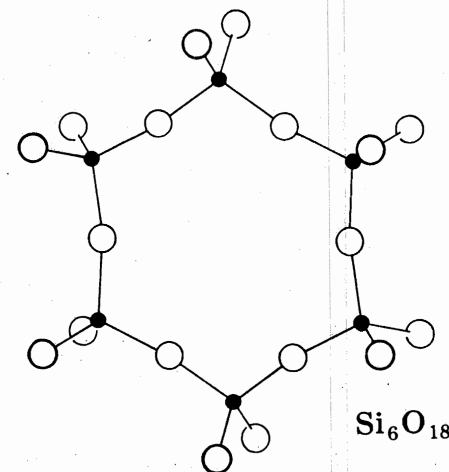
Para uma resposta, lembremos que o silício, embora sendo um não-metal, apresenta propriedades até um certo ponto intermediárias entre as dos metais e as dos não-metais. Um elemento mais metálico, como o alumínio ou o magnésio, formaria com o oxigênio uma estrutura na qual os íons metálicos e os íons oxigênio estariam ligados numa sólida estrutura tridimensional. O silício apresenta êste tipo de comportamento no quartzo e nos outros minerais de sílica (tridimita, cristobalita, coesita e stishovita): aqui o silício permanece no centro do tetraedro SiO_4, mas cada íon oxigênio está ligado com um íon silício adjacente (Fig. 5-10). Um elemento mais não-metálico, como o carbono ou o enxôfre, formaria um óxido volátil consistindo em moléculas autoencapsuladas (como CO_2 ou SO_3), tendo apenas uma atração muito ligeira entre si, formando também compostos iônicos com metais em cujas estruturas o não-metal é parte de um aníon compacto (como $CO_3^=$ ou $SO_4^=$). O silício não forma óxidos voláteis, mas acompanha o comportamento dos não-metais, como vimos no último parágrafo,

aparecendo nas estruturas como as da olivina sob forma de aníon simples. Assim, o comportamento do silício faz os papéis de metal e de não-metal. Êle forma não sòmente estruturas típicas dos extremos, mas também estruturas intermediárias nas quais êle é parte de grandes unidades silício-oxigênio que são, surpreendentemente, aníons e estruturas mais ou menos contínuas. Esta dupla capacidade do silício em fazer o papel de metal ou de não-metal, ou qualquer outro intermediário, concorre para a diversidade das estruturas de silicatos.

Esta explanação é ampla em têrmos de propriedades químicas. Poderíamos dizer a mesma coisa numa linguagem mais "estrutural", observando que o íon Si^{4+} é de um tipo intermediário entre os menos comuns íons metálicos (Ti^{4+} e Al^{3+}) e os grandes íons não-metálicos (P^{5+}, S^{6+}). Se o íon de silício fôsse menor, êle poderia polarizar mais eficientemente íons de oxigênio, deformando-os, para arranjá-los à sua volta, sob a forma de moléculas ou aníons compactos autoencapsulados. Se fôsse maior, sua atração pelos íons de oxigênio seria menor, de modo que o Si^{4+} e o $O^=$ seriam simplesmente unidades independentes numa estrutura tal como a de cristais de óxidos metálicos. Os tipos intermediários dão ao silício a capacidade de desempenhar qualquer função numa estrutura cristalina.

Nos silicatos, portanto, os íons de silício ocorrem sempre cercados por íons de oxigênio situados nos vértices de um tetraedro. Os grupos tetraédricos podem ser aníons independentes, ou podem estar ligados entre si numa variedade de modos. A ligação significa simplesmente que as valências de alguns íons de oxigênio estão completamente preenchidas por íons adjacentes de silício, em outras palavras, que um ou mais oxigênios num dado tetraedro são também parte de tetraedros adjacentes (Figs. 5-11 e 5-12). As possíveis variedades de estrutura permitidas por estas ligações são as seguintes:

FIG. 5-11. *O arranjo dos tetraedros de SiO_4 num ciclossilicato: berilo. Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 463.*



Nesosilicatos (grupos tetraédricos independentes). Tetraedros de silício-oxigênio como aníons independentes; o exemplo mais familiar é a olivina.

Sorosilicatos (grupos tetraédricos múltiplos). De dois a seis tetraedros ligados entre si para formar aníons independentes maiores. Um exemplo típico é a hemimorfita, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$.

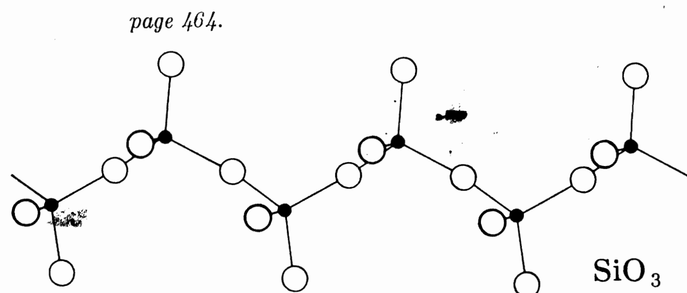
Ciclosilicatos (estruturas em anéis de tetraedros ligados). O exemplo mais comum é berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, com anéis consistindo de seis tetraedros (Fig. 5-11).

Inosilicatos (estruturas encadeadas). Os tetraedros ligam-se formando cadeias lineares de comprimento indefinido. Duas espécies de cadeias foram descobertas: cadeias simples com uma relação silício-oxigênio de 1 : 3, caraterística dos piroxênios (Fig. 5-12), e cadeias duplas ligadas em cruz, com uma relação silício-oxigênio de 4 : 11, características dos anfibolos. As cadeias estão ligadas a outras por meio de íons metálicos.

Filosilicatos (estruturas em chapas). Três oxigênios de cada tetraedro estão ligados com tetraedros adjacentes, formando chapas espêssas de extensão indefinida. Esta é, na verdade, a estrutura de cadeias duplas dos inosilicatos, estendida em duas dimensões ao invés de uma. A relação silício-oxigênio é 2 : 5. Esta estrutura é encontrada nas micas e minerais argilosos; as estruturas em chapas com um modêlo hexagonal são identificadas pela perfeita clivagem da base e pelo padrão pseudo-hexagonal dêstes minerais (Fig. 5-13).

Tektosilicatos (estruturas em armação). Reticulados tridimensionais, com cada tetraedro compartilhando todos os seus oxigênios com os tetraedros adjacentes dando, assim, uma estrutura com uma relação silício-oxigênio de 1 : 2. Quartzo e os outros minerais silicosos são bons exemplos (Fig. 5-10). Outros minerais podem ter esta estrutura, com a condição de que alguns dos íons de silício serão substituídos por íons de valência mais baixa; a substituição mais comum é Al^{3+} no lugar de Si^{4+}, resultando uma carga negativa para o reticulado, a qual é compensada por íons metálicos positivos. Os feldspatos e zeólitos são exemplos familiares dêste tipo de estrutura.

FIG. *5-12. O arranjo dos tetraedros de SiO_4 num inossilicato de cadeia única: piroxênio. Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 464.*



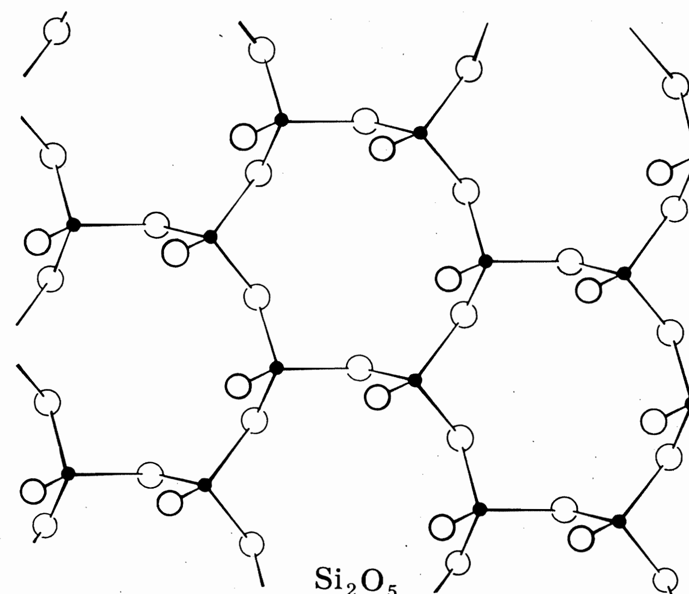


FIG. *5-13. O arranjo dos tetraedros de SiO_4 na estrutura em lâminas dos filossilicatos. Fonte: Berry e Mason, 1959, p. 465.*

5-7. ISOMORFISMO

A fórmula da olivina é costumeiramente escrita $(Mg, Fe)_2SiO_4$. Isto significa que a olivina contém magnésio e ferro, que a relação entre os dois metais é variável de uma espécie para outra, mas permanecendo constante a relação entre o total de metal e o silício (em átomos ou átomos grama), e que o magnésio está normalmente presente em quantidade maior que a do ferro. Dizemos que a olivina é uma *mistura isomorfa* dos dois *membros extremos* Mg_2SiO_4 (forsterite) e Fe_2SiO_4 (faialita), significando que êstes dois minerais e tôdas as composições intermediárias têm a mesma forma e a mesma estrutura cristalina. Um outro modo de descrever a composição variável da olivina é chamá-la uma *solução sólida* de faialita em forsterite, referindo-se a expressão ao fato de que êste sólido assemelha-se a uma solução líquida que permanece homogênea quando seus componentes são variados dentro de uma certa gama de composições.

Os fundamentos geométricos da cristalografia que discutimos acima dão de imediato uma explicação simples do isomorfismo. Quando dois compostos diferem apenas num único constituinte, e quando as duas espécies de íons que fazem o papel de seus constituintes têm tamanhos semelhantes, pode-se prever que cada um dêles, ou ambos, agrupar-se-iam no mesmo modêlo cristalino. Assim, a faialita e a forsterite diferem apenas nos íons metálicos, e o Mg^{++} e o Fe^{++} têm aproximadamente o mesmo

raio (0,66 Å e 0.74 Å, respectivamente), de modo que a estrutura da olivina pode acomodar uma delas, ou ambas. Uma relação de isomorfismo semelhante entre magnésio e ferro é comum em outros minerais de silicato; muitos dos piroxenes [por exemplo, diopsida, $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$] e anfíbolos [por exemplo, actinoto, $Ca_2(Mg, Fe)_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$] são exemplos familiares.

Daí não decorre que todos os pares de compostos de ferro e magnésio são isomorfos. Por exemplo, uma quantidade muito pequena de magnésio é encontrada na pirita (FeS_2) e uma quantidade muito pequena de ferro é encontrada na epsomita, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Nós poderíamos supor que a leve diferença no tamanho dos íons evitaria o isomorfismo nestes compostos, ou, alternativamente, poderíamos recordar que o ferro (situado no meio do primeiro grande período do sistema periódico) deveria formar ligações de caráter mais covalente do que o magnésio (próximo do início de um período), de modo que, a despeito da semelhança no tamanho, os íons poderiam desempenhar papéis algo diferentes nas estruturas cristalinas.

Baseados neste exemplo de compostos de ferro-magnésio, podemos estabelecer abaixo algumas afirmações gerais sôbre isomorfismo:

1. Diz-se que dois compostos são isomorfos se êles tiverem a mesma, ou aproximadamente a mesma, forma cristalina.

2. O requisito geral para o isomorfismo é que os dois compostos contenham íons aproximadamente do mesmo tamanho ou, pelo menos, do mesmo tamanho relativo.

3. Um par de compostos isomorfos pode apresentar uma solução sólida; i.e., podem formar-se cristais homogêneos contendo os dois membros extremos em várias relações. Podem ser possíveis tôdas as relações entre os membros extremos, tal como êles se apresentam entre a faialita e a forsterite (solução sólida completa), ou uma solução sólida pode ser restrita a algumas porcentagens de um composto no outro (solução sólida limitada).

4. Se o isomorfismo fôr devido a tamanhos *relativos* semelhantes de íons e se os tamanhos absolutos forem diferentes, não será possível, em geral, uma solução sólida. Por exemplo, halita é isomorfa com a galena, pois as relações de tamanhos Na^+/Cl^- e $Pb^{++}/S^=$ são semelhantes, mas não ocorre solução sólida. Pares dêste tipo são freqüentemente chamados *isotípicos*. (Há muita confusão nesta nomenclatura. Nós estamos seguindo a prática de muitos autores que utilizam isomorfismo como têrmo geral e consideram os isotípicos como um caso particular; outros autores utilizam isotípicos num sentido geral e restringem o isomorfismo a pares de compostos que apresentam soluções sólidas apreciáveis.)

5. O tamanho iônico é o mais importante fator determinante do isomorfismo, mas de nenhum modo o único. Entre compostos cujos íons formam ligações de caráter semelhante ao covalente o isomorfismo é mais perfeito e a solução sólida é mais completa. A estrutura da esfalerita, por exemplo, é diferente da estrutura da pirrotita, embora o Zn^{++} e o Fe^{++} tenham aproximadamente o mesmo tamanho, porque a ligação Zn – S é mais covalente que a ligação Fe – S; sòmente é possível uma solução sólida limitada entre a esfalerita e um composto hipotético FeS com a estrutura da esfalerita.

5-8. SUBSTITUIÇÃO

Um outro modo de descrever a relação entre substâncias que formam soluções sólidas é dizer que um íon pode substituir outro na estrutura do cristal. Assim, o ferro substitui o magnésio na estrutura da olivina ou do piroxene, mas não na estrutura da espsomita. Algumas vêzes é utilizado o têrmo mais preciso *substituição diadótica* para especificar êste tipo particular de substituição. Ou pode-se dizer no mesmo sentido que um dado íon *representa* outro, por exemplo, o magnésio representa o ferro na olivina. As possibilidades de substituição em estruturas cristalinas tornam-se particularmente importantes na geoquímica dos micro-elementos, porque muitos dêstes elementos substituem elementos principais em minerais comuns ao invés de formarem seus próprios minerais. O gálio, por exemplo, é um constituinte principal apenas em alguns minerais excessivamente raros, mas está sempre presente em quantidades diminutas sob a forma de substituto do alumínio em minerais como o feldspato e a mica, e sob a forma de substituição do zinco no mineral esfalerita.

Da discussão prévia de isomorfismo, conclui-se que a possibilidade de um íon substituir outro depende em grande parte do tamanho e secundàriamente da eletronegatividade (ou capacidade de polarização). É difícil ir além desta afirmação qualitativa. Empìricamente determinamos que a substituição não é comum entre elementos cujos raios iônicos diferem de mais de 15%; por exemplo, a substituição do sódio por potássio no halito é muito limitada, a despeito da semelhança química, porque seus raios iônicos são bastante diferentes (0,97 Å e 1,33 Å). Empìricamente determinamos também que a substituição é maior a altas temperaturas, presumìvelmente porque a energia térmica adicionada serve para aumentar o movimento vibratório dos íons, de modo que a estrutura cristalina expande-se e torna-se mais tolerante a partículas estranhas. A maior facilidade de substituição em altas temperaturas é indicada freqüentemente pelas "texturas desomogeneizadas" formadas no resfriamento. A albita e o ortoclásio, por exemplo, formam uma série de soluções sólidas completas a temperaturas de 500 a 600°C, mas, resfriando-se, desomogeneizam-se para produzir o familiar desenvolvimento combinado da pertita e da antipertita. Uma outra generalização sôbre a substituição é que algumas estruturas são mais tolerantes que outras. A substituição do alumínio pelo silício, como um exemplo, é comum nos feldspatos e nos minerais argilosos, mas desprezível no quartzo. É conveniente lembrar regras dêste tipo, mas suas formas qualitativas revelam uma grande deficiência no conhecimento atual de como os vários fatôres influem na substituição de um elemento por outro.

As regras de substituição omitem uma propriedade iônica que à primeira vista poderia parecer importante. Elas nada afirmam que impeça a substituição entre íons de cargas diferentes. Substituições dêste tipo são, efetivamente, muito comuns. Uma ilustração familiar é a série de feldspatos plagioclásios, que são misturas dos membros extremos albita ($NaAlSi_3O_8$) e anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). A natureza da substituição isomórfica torna-se mais clara se escrevemos, como uma fórmula geral para o plagioclásio, $(Na, Ca)(Si, Al)AlSi_2O_8$. Em outras palavras, o Na e o Ca são intercambiáveis, como se poderia esperar de seus raios iônicos (0,97 Å e 0,99 Å, respectivamente), mas com a finalidade de compensar a diferença de valências uma parte do Si deve também ser intercambiável com o Al. Note que a substituição do Si (0,42 Å) por Al (0,51 Å) é uma exceção – uma das muitas, infelizmente – à regra geral de que a substituição é limitada a pares diferindo no raio iônico por menos do que 15%. A substituição da Ga^{3+} por Zn^{++} na esfalerita, do Li^+ por Mg^{++} na mica e a do Ba^{++} por K^+ no ortoclásio são outros exemplos de substituição por íons de valências diferentes. Ordinàriamente esta espécie de substituição é limitada aos pares cuja diferença de valência é apenas de uma unidade; por exemplo, há um substituição pequena de Se^{6+} por Si^{4+}, ou de Y^{3+} por Na^+, a despeito das semelhanças no raio iônico.

A solução sólida mais freqüentemente envolve êste tipo de substituição de um íon por outro, em outras palavras, a mistura de um par de compostos isomorfos, mas a solução sólida pode também referir-se a outros fenômenos. Um tipo de solução sólida, chamada *solução sólida intersticial*, depende da entrada de íons estranhos nos lugares vazios de uma estrutura cristalina. É particularmente comum entre os metais, cujos cristais podem receber grandes quantidades de hidrogênio, nitrogênio, carbono e outros elementos. A cristobalita, forma da sílica em alta temperatura, tem uma estrutura aberta que pode acomodar em seus interstícios mesmo os íons relativamente grandes do sódio. Um outro fenômeno que pode ser descrito como solução sólida é a formação de uma *estrutura defeituosa*, ou *rêde defeituosa*, uma estrutura cristalina na qual algumas das posições da rêde estão desocupadas. A pirrotita, por exemplo, é há muito conhecida por ter um excesso de enxôfre com relação à quantidade requerida pela simples fórmula FeS; isto era formalmente descrito como solução sólida de enxôfre em FeS, mas uma investigação da estrutura por meio de raios X mostra que os cristais têm uma rêde na qual uma parte dos íons Fe^{++} está faltando. Tem sido demonstrado que as estruturas defeituosas são responsáveis por muitas anomalias estequiométricas em fórmulas de minerais.

5-9. POLIMORFISMO

Dois compostos são *isomorfos* se êles têm estruturas cristalinas semelhantes mas fórmulas químicas diferentes, e são *polimorfos* se têm fórmulas semelhantes mas estruturas diferentes. A calcita e a aragonita, por exemplo, são polimorfos do $CaCO_3$; o quartzo, a tridimita e a cristobalita são polimorfos do SiO_2. Se um composto é conhecido apenas em duas modificações cristalinas, êle é freqüentemente chamado *dimorfo* no lugar de polimorfo; assim, a pirita é um dimorfo da marquesita.

De um ponto de vista estrutural, polimorfismo significa que os íons constituintes de uns compostos podem ser arranjados em dois ou mais modelos diferentes. Como uma primeira suposição, poderíamos prever que o polimorfismo seria encontrado em compostos cujas relações iônicas são próximas aos valôres limites que separam as diferentes espécies de coordenações. Um exemplo simples é o RbCl, para o qual a relação de raio é, 0,81, próxima da linha divisória entre coordenação 6 e coordenação 8 (0,73); êste composto tem a estrutura do NaCl a pressões ordinárias, mas a altas pressões tem a estrutura mais compactamente disposta do que o CsCl. Um outro exemplo é a série de carbonato $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, dispostos na ordem de tamanho crescente do catíon; os compostos dos íons grandes Sr^{++} e Ba^{++} apresentam a estrutura da aragonita e os do íon pequeno Mg^{++}, a estrutura da calcita, e apenas o $CaCO_3$ com seu catíon de tamanho intermediário é capaz de cristalizar em qualquer das estruturas.

O polimorfismo é, contudo, muito mais complicado do que indicaria uma regra tão simples. Idealmente nós podemos referi-lo à geometria, mas os fatôres que exercem influência na geometria são numerosos e inadequadamente compreendidos. A temperatura, naturalmente, é um dos tais fatôres, e a pressão outro; em geral, uma estrutura particular é estável sòmente dentro de uma certa gama de temperatura e pressão. O enxôfre rômbico, por exemplo, é estável a temperaturas abaixo de 96°C, o monoclínico acima; e a temperatura de mudança, ou a *temperatura de transição*, eleva-se quando a pressão aumenta. Falando ainda em têrmos gerais, podemos dizer que os polimorfos de alta temperatura em estruturas mais abertas, com simetria maior do que seus equivalentes de baixa temperatura, e os polimorfos de alta pressão têm estruturas mais compactas com números de coordenação mais altos do que as formas de baixa pressão. Contudo, a forma na qual uma substância cristaliza-se pode ser alterada por impurezas, embora estas estejam algumas vêzes presentes em quantidades muito pequenas. A forma também depende da taxa de cristalização: formas de alta temperatura algumas vêzes aparecem em baixa temperatura, aparentemente porque a cristalização realizou-se tão ràpidamente que o posicionamento dos íons no arranjo mais estável e mais ordenado do polimorfo de baixa temperatura foi impossível. A cristobalita, por exemplo, embora estável, apenas a temperaturas acima de 1470°C, é freqüentemente encontrada incrustada em cavidades de lava que não poderia ter estado a temperaturas acima de algumas centenas de graus; isto acontece seja porque ela contém impurezas suficientes para modificar profundamente sua gama de estabilidade, seja porque cristalizou muito ràpidamente.

Alguns polimorfos aparentemente não têm uma verdadeira gama de estabilidade. A marquesita, por exemplo, é instável com relação à pirita em tôdas as temperaturas e pressões. Tais pares são chamados *monomorfos*, contrastando com os pares *enantiomorfos*, nos quais a mudança de uma forma para outra é reversível em valôres definidos de temperatura e pressão. A existência na natureza de modificações monomórficas instáveis deve ser atribuída a impurezas ou à taxa de cristalização, ou mesmo a ambas.

Assim, para o polimorfismo, como para o isomorfismo, nós possuímos um considerável conjunto de observações, que pode ser resumido em algumas regras úteis, mas qualitativas. Nós podemos fazer previsões gerais sôbre quais substâncias serão isomorfas e quais compostos apresentarão polimorfismo, mas as previsões freqüentemente se mostram imprecisas porque nosso conhecimento dos efeitos da temperatura, da pressão, do tipo de ligação, das impurezas e das taxas de reação está ainda muito longe de ser quantitativo.

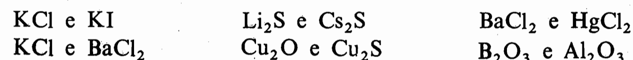
PROBLEMAS

1. Por que o íon zinco, Zn^{++}, em muitos de seus compostos apresenta coordenação tetraédrica, embora seu raio iônico seja semelhante ao de íons como Mg^{++}, que apresenta coordenação octaédrica?
2. Por que o raio do Fe^{3+} é menor que o raio do Fe^{++}? Você esperaria, como regra geral, que os íons mais altamente carregados de um elemento multivalente teriam raios menores do que os íons de carga mais baixa? Por quê?
3. As seguintes substituições não são comuns em minerais. Inspecione cada uma para ver se sua ocorrência não freqüente está de acôrdo com as regras gerais de substituição isomórfica.

Li^+ por Na^+	C^{4+} por Si^{4+}	Cd^{++} por Na^+
Cu^+ por Na^+	Sc^{3+} por Li^+	Cl^- por F^-

4. Por que as texturas intercaladas (pertita e antipertita) são comuns em feldspatos alcalinos (albita e ortoclásio) e não nos feldspatos plagioclásios?
5. Um método possível de estimar a temperatura de formação de veios de sulfêto é baseado na determinação do teor de ferro da esfalerita. Supondo que o ferro estava presente em excesso nas soluções das quais a esfalerita cristalizou, seria de se esperar que o teor de ferro da esfalerita fôsse maior a temperaturas altas ou baixas? Por quê?

6. Em cada um dos seguintes pares, escolha aquêle no qual a ligação química teria caráter mais covalente:



KCl e KI	Li_2S e Cs_2S	$BaCl_2$ e $HgCl_2$
KCl e $BaCl_2$	Cu_2O e Cu_2S	B_2O_3 e Al_2O_3

7. Descreva, em têrmos gerais, a estrutura cristalina da diopsida, forsterita, analcita, sericita, tremolita.

8. Por que não se encontra uma variedade de minerais de carbonatos complexos com estruturas análogas às estruturas dos silicatos?

9. Se um catíon pode apresentar mais de um tipo de coordenação, seria de se esperar que a coordenação mais alta fôsse encontrada em minerais formados a altas temperaturas ou a baixas temperaturas? Por quê? Um bom exemplo é o Al^{3+}, que apresenta coordenação −4 no ortoclásio, $KAlSi_3O_8$, e coordenação −6 na caulinita, $AlSi_4O_{10}(OH)_8$.

10. Se um metal tem mais do que uma valência, seria de se esperar que seu número de coordenação fôsse mais alto em uma valência do que na outra? Por quê?

11. Considere uma série de catíons tendo a mesma estrutura eletrônica, por exemplo, a série Na^+, Mg^{++}, ... , Cl^{7+}. Os raios iônicos apresentam uma variação regular ao longo desta seqüência? Você pode sugerir uma razão para o padrão de variação?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

BERRY, L. G., e B. MASON, *Mineralogy*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1959.

FYFE, W. S., *Geochemistry of Solids*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1964. Um tratamento sofisticado, mas escrito com clareza, sôbre a natureza das ligações químicas e seu papel nas estruturas cristalinas do ponto de vista da mecânica quântica.

GOLDSCHMIDT, V. M., *Geochemistry*, Oxford University Press, Fais Lawan, N. J., 1954. Uma grande parte dos fundamentos da moderna química dos cristais, e especialmente suas aplicações na geoquímica, baseia-se no trabalho de Goldschmidt. O Capítulo 6 dêste volume póstumo dá um bom resumo dos conceitos de Goldschmidt. Note que êle fala de "polarização" de aníons por catíons no lugar de grau de ligação covalente entre êles.

KRAUSKOPF, K. B., e A. BEISER, *Fundamentals of Physical Science*, 5.ª edição, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966.

MASON, B., *Principles of Geochemistry*, 3.ª ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966. Êste é o livro de referência melhor resumido sôbre todos os aspectos da geoquímica. O Capítulo 4 dá um excelente exame elementar da química dos cristais.

PAULING, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3.ª ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960. São descritos métodos de determinação de raios iônicos nas págs. 511 a 519, e o desenvolvimento de uma escala de eletronegatividade nas págs. 88 a 102.

POVARENNYKH, A. S., "O kolichestvennoi otsenke sostoyaniya khimicheskoi svyazi v mineralakh", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 109, págs. 993-996, 1956.

SIENKO, M. J., e R. A. PLANE, *Chemistry*, 2.ª ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1961.

SMITH, F. G., *Physical Geochemistry*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1963. O Capítulo 2 é um excelente relato resumido do desenvolvimento dos conceitos sôbre coordenação e ligação química. Inclui uma tabela completa de raios iônicos, dando eletronegatividades estimadas por Povarennykh e porcentagens do caráter iônico das ligações em óxidos e sulfetos calculadas por Smith a partir das eletronegatividades.

6 colóides

Os conceitos estruturais do capítulo anterior nos ajudarão a compreender os minerais argilosos e os processos de climatização, mas uma parte do conjunto ainda está faltando. Uma característica essencial da maioria das argilas é sua fina granulação, a qual lhes dá uma série de propriedades que nós não poderíamos prever sòmente com base na estrutura cristalina. Neste capítulo nós nos dispomos a estudar o comportamento da matéria quando ela está finamente subdividida, ou num estado *coloidal*. Da mesma maneira que no capítulo anterior, nós não restringiremos a discussão a minerais argilosos, mas, de preferência, olharemos para generalizações que se aplicam a colóides de todos os tipos. Posteriormente nós encontraremos outra vez os colóides em conexão com a geoquímica da sedimentação e soluções minerais.

6-1. DEFINIÇÕES

O têrmo "colóide" vem de um período na história da química quando se tentava uma distinção entre matéria "cristalóide" por um lado e não-cristalina, ou "colóide", por outro — incluindo a matéria não-cristalina substâncias como cola, sabão e gelatina, as quais se dissolviam em água dando soluções viscosas, e que não podiam ser obtidas sob a forma de cristais. Provou-se ser a distinção artificial, porque muitas substâncias podiam ser preparadas em ambas as formas cristaloidal e coloidal. As características associadas aos colóides tendiam a ser simplesmente as propriedades da matéria num estado finamente dividido, e qualquer substância que pudesse ser finamente dividida deveria apresentar estas propriedades; por outro lado, muitas substâncias que se pensava serem exclusivamente coloidais mostraram possuir regularidades de estrutura interna como as dos cristais. Por isso não existe substância que seja um "colóide" no sentido original da palavra. Na química moderna o têrmo é usado livremente para referir-se a uma suspensão de qualquer material finamente granulado, ou a um material que pode fàcilmente ser colocado em suspensão. Conseqüentemente, a parte mais finamente granulada de uma amostra de argila é um colóide, e a mesma palavra pode ser utilizada para descrever o líquido obtido por agitação da argila com água.

O adjetivo "coloidal" pode ser definido mais precisamente. Uma substância é coloidal, ou está num estado coloidal, se ela consiste de partículas muito finas dispersas em outra substância. Não existe um acôrdo universal sôbre quão pequenas devam ser as partículas, mas uma definição largamente usada coloca a gama de diâmetros de colóides de 10^{-3} a 10^{-6}mm (1μ a $1\ m\mu$). O sistema incluindo as partículas coloidais e o meio no qual elas estão em suspensão é chamado *sistema coloidal* ou *sistema disperso*.

6-2. TIPOS DE SISTEMAS COLOIDAIS

Tècnicamente, as partículas coloidais podem ser tanto sólidas, como líquidas, ou gasosas, e o meio de dispersão, da mesma forma, pode ser qualquer um dos três estados da matéria. Em geologia nós estamos interessados quase exclusivamente em água como meio de dispersão e em sólidos como partículas dispersas. A exceção mais notável é um sistema coloidal consistindo de suspensão de água em petróleo, ou de petróleo em água; tal dispersão de um líquido em outro é chamada uma *emulsão*. Na geoquímica da atmosfera, são algumas vêzes importantes dispersões de finas partículas sólidas e gôtas de líquidos nos gases atmosféricos, chamadas *aerosóis*. Alguns cristais de ocorrência natural podem conter inclusões de sólido, líquido ou gás na

gama de tamanho coloidàl, formando conseqüentemente sistemas com um meio de dispersão sólido, mas as propriedades coloidais de tais ocorrências têm sòmente pequena significação geológica.

Muitos sistemas sólido-em-líquido podem ser preparados em duas formas. Quando gelatina, por exemplo, é dissolvida em água morna, forma-se um líquido claro, transparente, o qual, por tôdas as aparências, é uma solução ordinária. A natureza coloidal das partículas na "solução" pode ser estabelecida por alguns dos testes descritos na próxima seção. Para descrever tal líquido, efetivamente um sistema coloidal, mas aparentando ser uma solução, pela sua transparência e fluidez, utilizamos o têrmo *sol*. Se o sol de gelatina fôr resfriado e deixado em repouso, seu caráter mudará: nós dizemos que êle "assenta", formando um sólido translúcido ou transparente, chamado *gel*. Muitos colóides, como a gelatina, podem ser obtidos tanto na forma de sol como na de gel, dependendo da concentração, métodos de preparação, e tempo de repouso. A maneira pela qual um gel se forma não está ainda completamente compreendida, mas é natural supor-se que as partículas coloidais formam uma rêde de fibras ou correntes na qual a água é aprisionada.

A gelatina é um exemplo de um grande grupo de substâncias coloidais que dissolvem diretamente para formar sistemas dispersos. Os sistemas resultantes são indefinidamente estáveis, sendo que as partículas em suspensão não apresentam nenhuma tendência a se depositarem. Tais colóides, desde que a concentração seja suficientemente alta, ràpidamente assentam-se em gel, e o processo de formação de gel é reversível, de modo que, se mais água fôr adicionada, o gel se dissolverá para formar um sol. A facilidade com que os gel formam-se e dissolvem-se juntamente com outras evidências menos diretas, sugere que as partículas destas substâncias estejam acompanhadas no sol por muita água adsorvida. Um nome apropriado para tais colóides é *hidrófilo*, que significa, em Grego, "que gosta da água".

Por outro lado, muitas substâncias não se dispersam espontâneamente, mas podem ser obtidas como colóides por meios indiretos. Se um agente redutor é adicionado a uma solução de um composto de ouro, por exemplo, o ouro metálico resultante pode não precipitar, mas pode, ao invés, permanecer em suspensão sob a forma de partículas coloidais, as quais dão à solução a côr vermelho vivo ("ouro avermelhado") em virtude da sua capacidade de dispersar a luz. Se se tenta precipitar sulfêto de arsênio borbulhando sulfêto de hidrogênio numa solução de arsênio, também aqui o sulfêto de metal muitas vêzes permanece em suspensão sob a forma coloidal. Muitos outros precipitados tomam a forma de colóides se as concentrações estiverem em certas gamas, muitas vêzes embaraçando o analista que está tentando usar a precipitação para separar uma substância de outra. Ainda um outro método de preparar colóides é descarregando um arco elétrico sob água: tal arco entre elétrodos de platina, por exemplo, dá um sol de platina. Os colóides formados por êstes meios indiretos são geralmente menos estáveis que um colóide como gelatina, depositando-se parcial ou completamente quando em repouso ou quando sob a influência de perturbações externas. Podem-se formar compostos gelatinosos com alguns dêles, mas as temperaturas e concentrações devem ser cuidadosamente controladas e o processo de gelatinação não é reversível. As partículas dêsses colóides contêm muito menos água adsorvida e os colóides são, conseqüentemente, chamados de *hidrofóbicos*, o que significa "inimigos da água".

Alguns colóides são dificilmente classificáveis como hidrofóbicos ou hidrófilos. A sílica, por exemplo, comporta-se como um colóide hidrófilo, pois a solução de sílica diluída é indefinidamente estável e fàcilmente forma composto gelatinoso. Por outro lado, a sílica não se dispersa espontâneamente na água; neste aspecto ela apresenta o comportamento característico de um colóide hidrofóbico. A despeito da existência de exceções desta espécie, a diferenciação entre colóides com muita ou pouca água adsorvida é bastante útil.

6-3. PROPRIEDADES DOS COLÓIDES

As partículas coloidais encontram-se numa gama de dimensões entre as das soluções pròpriamente ditas (diâmetros das partículas da ordem de 10^{-7}mm) e das suspensões, cujas partículas se depositam fàcilmente (diâmetros das partículas maiores do que 10^{-3}mm). Quais são as propriedades características que distinguem as dispersões nesta gama intermediária de dimensões das verdadeiras soluções, de um lado, e das suspensões grosseiras, do outro?

Os colóides diferem das suspensões por sua aparente homogeneidade e por sua estabilidade. A ôlho nu, e mesmo visto por um microscópio comum, um colóide tem aparência completamente homogênea, enquanto que as partículas de uma suspensão são fàcilmente visíveis.

Quando um colóide permanece em repouso, êle geralmente não se modifica durante um período de tempo indefinido, em contraste com a rápida deposição das partículas de uma suspensão. É verdade que alguns colóides são estáveis no sentido de que suas partículas crescem lentamente ou coagulam e finalmente depositam, mas a deposição é muito mais lenta do que a de uma suspensão e pode ser retardada por muito tempo se o colóide foi cuidadosamente preparado.

A diferenciação entre colóides e soluções pròpriamente ditas é mais difícil, uma vez que, superficialmente, ambos têm a mesma aparência. Uma indicação da presença de partículas coloidais é a capacidade do colóide em dispersar a luz. Isto é fàcilmente demonstrado fazendo que um facho luminoso atravesse um solução coloidal; o facho apresentará uma suave incandescência no líquido, da mesma maneira que um facho luminoso que atravessa um quarto escuro é delineado pelas dispersões de partículas de poeira, enquanto que um facho luminoso que atravessa uma solução pròpriamente dita é invisível, quando observado lateralmente. Esta dispersão da luz é chamada de efeito Tyndall. Em alguns colóides, especialmente nos coloridos ou nos muito concentrados, o efeito Tyndall é tão pronunciado que o colóide apresenta opalescência — uma leitosidade aparente, ou uma diferença em côr quando examinado por meio de luz refletida e transmitida.

A capacidade das partículas coloidais em dispersar a luz pode também ser demonstrada por um microscópio disposto de tal forma que o campo é iluminado lateralmente (um "ultramicroscópio"). As partículas permanecem invisíveis, mas elas se apresentam como pontos luminosos contra um fundo escuro. Êstes pontos estão em constante movimento casual (os "movimentos Brownianos"), devido ao bombardeamento molecular; as partículas são tão pequenas que as colisões das moléculas de água com seus lados não são compensadas como aconteceria se as partículas fôssem maiores, empurrando as partículas primeiro numa direção e depois noutra. O estudo dos movimentos das partículas com o auxílio do ultramicroscópio forneceu muitas informações quanto ao tamanho e comportamento geral das partículas coloidais.

A grande dimensão das partículas coloidais, quando comparadas com as partículas de um solução, é também demonstrada pela difusão extremamente lenta. A difusão pode ser completamente impedida separando-se o colóide da água pura por meio de

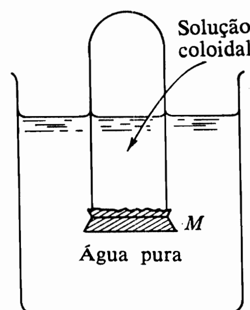


FIG. 6-1. *Purificação de um sol de seus eletrólitos por diálise. O sol é colocado de um lado da membrana M, a água pura do outro. Os íons provenientes do sol passam para a água através da membrana, mas as partículas coloidais permanecem do mesmo lado.*

uma membrana de borracha ou membrana coloidal: as partículas de água e de substâncias em solução atravessam a membrana sem dificuldade, mas as partículas coloidais são demasiadamente grandes para passarem através das minúsculas aberturas da membrana. Isto nos fornece uma maneira bastante conveniente de purificar um colóide, uma vez que as impurezas dissolvidas no sistema coloidal irão passar por difusão para a água pura do outro lado da membrana. Êste processo é chamado *diálise* (Fig. 6-1).

Uma outra característica dos colóides é a impossibilidade de prever o seu efeito sôbre a pressão de vapor, ponto de ebulição e ponto de fusão da água. Uma substância em solução diminui a pressão de vapor, abaixa o ponto de congelamento e aumenta o ponto de ebulição; os efeitos nessas propriedades seguem regras simples e bem conhecidas, dependendo da concentração e do pêso molecular do soluto. Os colóides, por outro lado, afetam as propriedades do líquido de uma forma errática. Os colóides hidrofóbicos geralmente produzem efeitos muito ligeiros, enquanto que os colóides hidrófilos podem alterar profundamente o comportamtento do líquido. Estas características dos colóides podem ser correlacionadas com os efeitos das partículas, uma vez que as modificações na pressão do vapor, no ponto de ebulição e no ponto de congelamento são essencialmente efeitos do número de partículas presentes. As minúsculas partículas de uma solução são muito numerosas, enquanto que as partículas maiores de um colóide são relativamente pouco numerosas, mesmo quando a concentração é alta. O comportamento errático dos colóides hidrófilos deve-se à adsorção de grandes quantidades de água pelas partículas.

Finalmente, uma característica notável dos colóides sob a forma de compostos gelatinosos é o aparecimento de faixas de difusão coloridas, os "anéis de Liesegang", quando um eletrólito se difunde num gel. Se, por exemplo, um gel contém íons cromato e se um sal de prata penetra no gel por difusão, aparecem faixas regularmente espaçadas de cromato de prata precipitado. Êste fenômeno, que foi primeiramente estudado pelo químico alemão Liesegang, ainda não foi completamente esclarecido, mas, de uma forma geral, deve depender do lento movimento dos íons prata causando um empobrecimento de íons cromato em algumas partes do gel e supersaturação com cromato

de prata em outras. As faixas de difusão são muito semelhantes às faixas rítmicas encontradas na ágata e em alguns depósitos de minérios, sugerindo que a difusão nos gel pode ser responsável pela origem dos padrões de côres naturais.

6-4. CARGAS ELÉTRICAS NAS PARTÍCULAS COLOIDAIS

Algumas das características mais importantes dos colóides estão relacionadas com o fato de as partículas coloidais serem elètricamente carregadas. A existência da carga é fàcilmente demonstrada passando-se uma corrente através de uma solução coloidal ou sol: as partículas coloidais migram em direção de um dos elétrodos e coagulam sob forma de precipitado quando sua carga é neutralizada. A direção do movimento das partículas é, evidentemente, determinada pelo sinal da carga, que é positiva para alguns colóides e negativa para outros.

Os fatos experimentais são bastante claros, mas uma explicação completamente satisfatória dos mesmos ainda não foi encontrada. A carga é principalmente devida à adsorção de íons pela partícula, e uma boa razão para a adsorção é certamente a enorme área total que as partículas expõem à solução. Mas por que um tipo de colóide tem uma carga maior que o outro? Por que um é negativo e outro positivo? Por que a intensidade e o sinal da carga dependem da natureza e da concentração dos eletrólitos na solução? – Perguntas dêste tipo pertencem em grande parte ao domínio da especulação. Ao falarmos em cargas e seus efeitos, estamos lidando, na maioria da vêzes, com uma grande quantidade de observações empíricas e não com uma teoria convenientemente estabelecida.

Para demonstrar a grande área externa dos colóides, basta um cálculo elementar. Se um cubo de 1 cm de lado é dividido em 8 partes iguais, sua área externa aumenta de 6 para 12 cm^2; se cada fragmento é dividido por sua vez em 8 fragmentos de 2,5 mm de lado, a área aumenta para 24 cm^2; se êste processo de subdivisão prosseguir até que o diâmetro de cada fragmento chegue a 10^{-5} mm dentro da escala coloidal, a área terá aumentado para seis milhões de centímetros quadrados, ou seja, seiscentos metros quadrados. Sabemos, por outro lado, que qualquer superfície dentro de uma solução adsorverá partículas carregadas existentes nessa solução – um fenômeno semelhante ao do potencial de contato, o aparecimento de cargas opostas sempre que duas substâncias diferentes entram em contato. Se a superfície é a parede de um recipiente ou os grãos maiores de uma suspensão, a carga será demasiadamente pequena para poder ser observada. Mas as partículas de um colóide, com sua elevada relação de área por volume, adsorvem suficiente quantidade de íons para que sua carga se torne evidente.

O sinal da carga depende principalmente da natureza do colóide, mas não existe nenhuma regra que nos permita prevê-lo. Empìricamente, observou-se que os colóides de maior interêsse na geologia apresentam cargas de acôrdo com a Tabela 6-1. Uma regra prática é que os sol de sulfêto e os sol orgânicos são negativos, enquanto que os sol de óxidos ou hidróxidos são positivos. Duas exceções que sobressaem são sílica e dióxido de magnésio, ambos formando sol negativos. Alguns íons são mais fàcilmente adsorvidos do que outros e, conseqüentemente, contribuem mais efetivamente para a carga do colóide; dois íons especialmente ativos são H^+ e OH^-. Alguns colóides, dos quais hidróxido férrico é o exemplo mais familiar, podem apresentar cargas negativas ou positivas, dependendo da solução conter um excesso de H^+ ou OH^-. Na natureza, os sol de óxido férrico formam-se habitualmente em meios ligeiramente

ácidos, tendo, pois, uma carga positiva, mas podem ser fàcilmente preparados no laboratório de forma a apresentarem carga negativa simplesmente mantendo a solução alcalina.

A carga elétrica das partículas coloidais é a principal razão pela qual elas permanecem indefinidamente dispersas. As partículas da ordem de grandeza coloidal manter-se-iam suspensas por um certo tempo por efeito dos movimentos Brownianos, mas o efeito retardador do bombardeio molecular não seria suficiente para impedir sua eventual deposição. Quando, porém, tôdas as partículas têm cargas de mesmo sinal sua repulsão mútua dificulta a deposição. Concluímos daí que qualquer fenômeno que neutralizasse ou diminuísse as cargas tenderia a fazer que as partículas formassem flóculos. Isto é confirmado pelo fato de que muitos colóides são fàcilmente floculáveis simplesmente pela adição de um eletrólito.

A precipitação de colóides por eletrólitos é um fenômeno complexo para o qual não existem ainda explicações teóricas satisfatórias. Parece uma contradição o fato de ser necessária a presença de alguns eletrólitos para que os colóides se formem e se estabilizem – pois se há ausência completa de eletrólitos, as partículas coloidais não encontrariam íons para adsorver – e, por outro lado, a adição de um excesso de eletrólitos tem o efeito oposto, causando a coagulação dos colóides. Aparentemente, a consideração mais importante é a quantidade e tipo de íons presentes. Geralmente, os sol são mais estáveis em soluções eletrolíticas muito diluídas do que em soluções concentradas e são mais fàcilmente precipitados pela adição de algumas espécies de íons do que de outras. Existem duas regras úteis para prever o efeito dos eletrólitos: (1) os íons bivalentes e trivalentes são mais efetivos na coagulação dos colóides do que os monovalentes, e, (2) H^+ e OH^-, embora monovalentes, são especialmente eficazes como coagulantes.

Estas regras podem ser ilustradas pela seguinte experiência: um sol estável de sulfêto de arsênio é preparado borbulhando-se H_2S numa solução diluída de ácido arsenioso, H_3AsO_3. Se adicionarmos soluções de NaCl e $CaCl_2$ de mesma concentração a diversas partes do sol, o sal de cálcio será muito mais eficaz como causa da precipitação do sulfêto. Isto acontece porque as partículas do sulfêto estão carregadas negativamente, sendo pois floculadas por íons positivos e porque os íons Ca^{++} têm uma carga maior do que os íons Na^+. Se utilizarmos como eletrólitos soluções de NaCl e Na_2SO_4, não notaremos diferença em seu poder coagulante, uma vez que o íon positivo em cada caso é o mesmo, Na^+. Se usarmos HCl e NaOH, o primeiro será o melhor coagulante, pois o H^+ é atraído pelas partículas negativas do sol. Se as mesmas soluções eletrolíticas forem testadas com um sol positivo, por exemplo, $Al(OH)_3$, o NaCl e o $CaCl_2$ apresentarão a mesma eficácia como precipitantes, o Na_2SO_4 será mais ativo do que o NaCl e o NaOH será melhor do que o HCl. Note-se que experiências dêste tipo fornecem um meio para determinar o sinal de um colóide experimentalmente, sem necessidade de utilizar uma corrente elétrica.

Para têrmos um modêlo grosseiro dêste tipo de experiência, podemos imaginar (Fig. 6-2) uma partícula de sulfêto coloidal apresentando carga negativa por causa dos íons $S^=$ adsorvidos. Os íons positivos estão presentes na solução, mas não são adsorvidos em quantidades apreciáveis. Se uma corrente contínua fôr passada através de um sol desta espécie, as partículas de sulfêto dirigir-se-ão para o ânodo e os íons positivos para o cátodo. Na vizinhança imediata de uma partícula coloidal, os íons positivos formam uma leve camada adjacente à camada fortemente agrupada de íons $S^=$ (uma "camada elétrica dupla") simplesmente porque existe uma concentração de cargas negativas na partícula, mas a carga negativa efetiva não é apreciàvelmente

TABELA 6-1 *Sinal da carga em partículas coloidais*

Hidróxidos e óxidos hidratados	
Sílica	–
Hidróxido de alumínio	+
Hidróxido férrico	Geralmente +; pode ser –
Dióxido de magnésio	–
Dióxido de titânio	+
Dióxido de zircônio	+
Dióxido de tório	+
Sulfetos	–
Carbonatos	Geralmente +
Colóides orgânicos	–

reduzida por êste difuso halo positivo. Se adicionarmos, porém, um eletrólito contendo um anion bivalente, por exemplo, Ca^{++}, êste íon é fortemente atraído pela partícula negativa, neutralizando parte de sua carga. Isto significa que partículas adjacentes não mais se repelirão com a mesma intensidade, possibilitando sua união e deposição. Um resultado semelhante seriá obtido se adicionássemos grande quantidade de H^+, pois êste íon, da mesma forma que o Ca^{++}, é fortemente atraído pelas cargas negativas.

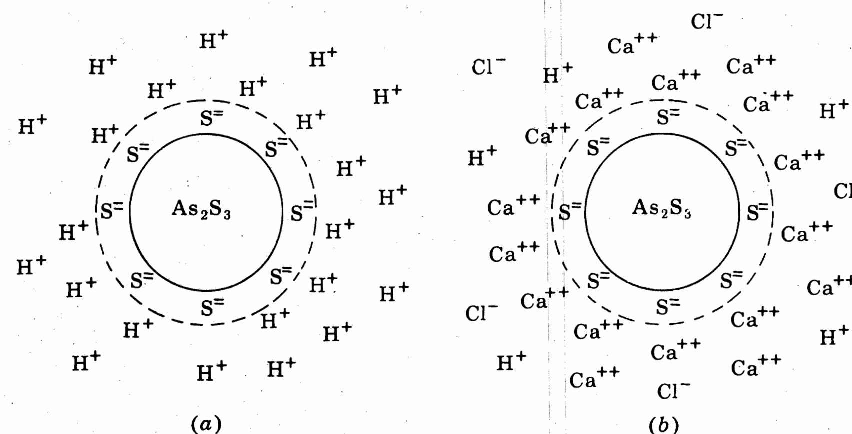


FIG. 6-2. *Diagrama de uma única partícula coloidal num sol de As_2S_3 formado por borbulhamento de H_2S numa solução de H_3AsO_3. Em (a) a partícula é vista circundada por uma camada protetora cerrada de íons $S^=$ adsorvidos que dão à partícula uma carga negativa. A concentração de carga negativa atrai íons positivos provenientes da solução adjacente, neste caso, principalmente H^+, que são mantidos mais dispersos numa camada exterior difusa. A combinação de cargas positivas e negativas forma a "camada elétrica dupla" em tôrno da partícula que, em grande parte, é responsável pela estabilidade do sol. Em (b) foi adicionada uma solução de $CaCl_2$; os íons bivalentes Ca^{++} são atraídos mais fortemente pela camada de $S^=$ do que os de H^+, de modo que a carga é efetivamente neutralizada e o sol flocula.*

Em casos simples desta espécie, a lógica é razoàvelmente clara, mas quando tentamos estendê-la para outros colóides e outros eletrólitos, encontramos muitas dificuldades e exceções. Para aplicações geológicas, as mais importantes generalizações que podemos fazer são simplesmente as seguintes: colóides diferentes podem ter cargas diferentes quanto ao sinal, muito colóides são instáveis em soluções eletrolíticas concentradas e, para um dado colóide, alguns eletrólitos têm efeito precipitador maior do que outros. Regras dêste tipo fornecem possíveis explicações para a separação parcial de substâncias durante a sedimentação e durante a deposição de minérios.

6-5. TROCA IÔNICA

Os íons adsorvidos por partículas coloidais são mantidos por fôrças cuja intensidade varia desde o fraco até o muito forte, dependendo do tipo de colóide e do tipo de íon. Em geral, a ligação é suficientemente fraca para permitir uma fácil reposição de um íon por outro. Se um colóide com um tipo de íon adsorvido por suas partículas é colocado numa solução eletrolítica contendo íons diferentes, alguns dos íons originais libertar-se-ão, incorporando-se à solução, e alguns dos novos íons serão adsorvidos em seu lugar. Êste fenômeno é chamado de *troca iônica*. Êle é também freqüentemente chamado de *troca básica*, devido à extensão do significado da palavra "base", que foi vista na Sec. 2-2. Freqüentemente lidamos com substituições de cations, de forma que o têrmo *troca catiônica* também é apropriado.

A troca iônica não se limita aos colóides, mas pode ser também aplicada à substituição de um íon por outro em cristais, em superfícies ou em partículas de qualquer dimensão. O exemplo mais comum de troca iônica é o processo habitualmente usado no abrandamento da água. Se passarmos água dura contendo íons Ca^{++} sôbre cristais de um zeólito (geralmente zeólito artificial) com Na^+ fazendo parte de sua estrutura cristalina, o C^{++} substituirá o Na^+ nos cristais e o relativamente inócuo Na^+ será adicionado à água. Quando quase todo o Na^+ foi substituído, o zeólito deve ser regenerado, o que se consegue aplicando sôbre o mesmo uma solução concentrada de NaCl. A troca iônica é, então, invertida devido à alta concentração de Na^+ e os cristais tornam-se novamente zeólito de sódio. Simbòlicamente, a reação pode ser considerada um equilíbrio



$$\text{Na-zeólito} + Ca^{++} \rightleftharpoons \text{Ca-zeólito} + Na^+ \qquad (6\text{-}1)$$

e o equilíbrio pode ser deslocado numa direção ou noutra, variando as concentrações relativas de Na^+ e Ca^{++}. Êste é um caso particularmente claro e simples de troca iônica, mas os casos mais complicados podem ser sempre desmembrados em equilíbrios de troca dêste tipo.

A permutabilidade de um íon adsorvido depende da forma como êle está ligado à partícula coloidal (ou ao cristal). Podemos relacionar diversos métodos de ligação, embora na prática raramente se possa distinguir com clareza um método de outro. As ligações mais fracas entre íons e superfícies são aquelas devidas a fôrças "residuais" (também chamadas fôrças "físicas" ou "fôrças de van der Waals"), fôrças estas provenientes de interação elétrica entre elétrons em movimento nos íons e nas superfícies; estas são as fôrças que provocam a adsorção de pequenas quantidades de íons dos gases ou líquidos por superfícies expostas, mesmo quando estas parecem ser completamente inertes. Um segundo tipo de ligação é aquêle que provoca a formação de uma "dupla camada" elétrica em tôrno de uma partícula coloidal; tanto a firme camada

interna quanto a menos bem definida camada interna podem ser substituídas. Êste tipo de ligação pode ser extrapolado à ligação de íons por fôrças de valência química – simples fôrças eletrostáticas conseqüentes de excessos ou deficiências de elétrons aos vértices e arestas das partículas, onde partes expostas da estrutura cristalina apresentam valências insaturadas. A ligação nas arestas de uma partícula não é muito diferente de uma substituição na própria estrutura cristalina, tipo de substituição êste que aparece no abrandamento da água por zeólitos. Assim, vemos que existem várias graduações, desde íons ligeiramente mantidos junto a superfícies de maneira a serem fàcilmente substituídos por qualquer outro até íons que fazem parte integrante da estrutura cristalina; êstes últimos são intercambiáveis em estruturas excepcionalmente abertas, como é o caso dos zeólitos, porém, mais freqüentemente, só são intercambiáveis quando se encontram nos vértices ou nas arestas de fragmentos cristalinos.

Em experiências sôbre trocas iônicas, raramente é possível, ou mesmo desejável, determinar qual o tipo de ligação entre os íons e as superfícies. Habitualmente, a consideração mais importante é que certos tipos de partículas coloidais ou certas superfícies podem manter íons adsorvidos muito mais fortemente do que outras e que apresentam a capacidade de prender muito maiores quantidades de íons do que outras. Por exemplo, a maioria dos cations são mais efetivamente removidos de soluções ao agitarmos essas soluções com montmorilonita do que com caulinita, mesmo quando ambas as argilas são adicionadas em quantidades iguais e têm aproximadamente a mesma dimensão granular.

Para um dado tipo de partícula ou superfície, diferentes íons apresentam uma larga faixa de adsorbibilidade. O comportamento dos zeólitos no abrandamento da água é um bom exemplo: o Ca^{++} é removido por Na-zeólito mesmo em soluções muito diluídas, mas a regeneração do Na-zeólito exige que o Ca-zeólito seja tratado com uma solução muito concentrada de Na^+. Em outras palavras, o equilíbrio para a Eq. (6-1) se estabelece quando a relação $(Na^+)/(Ca^{++})$ é muito maior do que 1. Experiências dêste tipo onde medimos a quantidade de um íon liberada de um adsorvente por uma determinada concentração de outro íon, fornece-nos uma medida das adsorbibilidades relativas. Infelizmente, tais experiências não conduzem à formulação de regras simples governando o comportamento dos íons em relação aos adsorventes, porque, aparentemente, a adsorção depende de um número muito grande de fatôres: a natureza do adsorvente (composição química, dimensões das partículas, método de preparação, envelhecimento), a temperatura, o tipo e quantidade dos outros íons presentes na solução.

À primeira vista, podemos supor que a adsorbibilidade relativa de dois íons irá depender de propriedades tais como suas dimensões, suas cargas e sua capacidade de formar ligações covalentes, que são as mesmas propriedades que determinam seus papéis nas estruturas cristalinas. Pareceria natural, por exemplo, que (1) o menor dos dois íons estivesse prêso mais firmemente à superfície do que o maior, (2) um íon polivalente estivesse mais prêso do que um íon monovalente e (3) um íon cujas ligações apresentam caráter fortemente covalente fôsse mais fàcilmente adsorvido do que um íon cujas ligações são preponderantemente iônicas. Em algumas experiências, estas previsões são cumpridas, mas as exceções são tão sérias e numerosas que estas generalizações têm pouca utilidade. A primeira, particularmente, é violada com freqüência. Poderíamos prever, por exemplo, que o Na^+ seria mais fàcilmente adsorvido de uma solução que seu parente maior, o K^+, mas os resultados experimentais geralmente indicam o oposto. Na realidade, tôda a série de metais alcalinos apresentam uma diminuição progressiva de adsorbibilidade do Cs^+ para o Li^+, na maioria das experi-

ências de adsorção, o que está em contradição direta com a primeira regra enunciada. Podemos explicar esta discrepância notando que o menor dêstes íons, o Li^+, é o mais fortemente hidratado e, em conseqüência, efetivamente maior do que Cs^+ nas soluções aquosas, mas isto introduz uma variável a mais nas experiências de adsorção. A segunda e terceira regras apresentam menos exceções flagrantes; pode-se esperar, por exemplo, que na maioria dos casos o Ba^{++} seja adsorvido preferencialmente em relação ao K^+ e o Cd^{++} em relação ao Ca^{++}.

Na geoquímica dos colóides, a troca iônica é importante por duas razões. A mais óbvia é o mecanismo fornecido para a redistribuição dos íons metálicos entre soluções e sedimentos. Assim, o alto valor da relação Na/K na água do mar pode ser fàcilmente explicado pela maior facilidade de adsorção do K^+ pelas argilas, matérias orgânicas e precipitados químicos; a alta concentração de metais como o cobalto e chumbo, freqüentemente encontrada nos minérios de manganês, pode ser explicada pela adsorção dêstes íons pelos sol de dióxido de manganês. O segundo efeito importante da troca iônica é a influência dos diversos íons sôbre as propriedades da substância adsorvente. Isto é especialmente significativo nas argilas; o exemplo que mais se sobressai é a diferença entre as propriedades das argilas que contêm principalmente Na^+ adsorvido e aquelas que contêm principalmente Ca^{++}, sendo as primeiras pastosas e impermeáveis, enquanto que as últimas são granulares, fàcilmente trabalháveis e mais permeáveis. Para fins agrícolas, as argilas de cálcio são as mais desejáveis e é freqüente adicionar gêsso para converter argilas de soda em argilas de cálcio. Para reservatórios de água, por outro lado, torna-se, às vêzes, necessário transformar argilas de cálcio em argilas de soda por meio da adição de salmoura para tornar os sedimentos do fundo menos permeáveis.

A despeito da importância da adsorção e da troca iônica, nosso conhecimento dêstes fenômenos é ainda, em grande parte, empírico. Tantas variáveis estão envolvidas e algumas delas são tão difíceis de controlar que as experiências freqüentemente conduzem apenas a generalizações e não regras específicas. Nas discussões a seguir, freqüentemente mencionaremos adsorção e troca iônica como importantes processos geológicos, mas raramente poderemos prever quais serão seus efeitos sôbre determinadas soluções.

6-6. ESTABILIDADE DOS COLÓIDES

Uma das importantes questões geológicas sôbre os colóides pode ser enunciada da seguinte forma: dado um certo metal, existe um composto tal que formará fàcilmente um sol que pode servir como meio de transporte do metal, seja em águas superficiais, seja em águas subterrâneas? A eficiência do sol como transportador do metal dependerá de sua estabilidade, pois é óbvio que um colóide que flocula fàcilmente não serviria para êste fim. O destino definitivo do metal dependerá das condições necessárias para provocar a floculação. Por exemplo, o ferro, no estado férrico, forma um hidróxido muito insolúvel que freqüentemente permanece disperso sob forma de um sol estável de $Fe(OH)_3$; a quantidade dêste sol nas correntes fluviais é maior do que no mar, uma observação que sugere (embora não prove) que o sol é floculado ao entrar em contato com os eletrólitos do mar.

Da discussão das duas últimas seções, parece que a estabilidade de um determinado colóide é dificilmente previsível. Qualquer dispersão coloidal é essencialmente instável; suas partículas são suficientemente grandes para depositarem-se sob a ação da gravidade, mas são impedidas de fazê-lo, pois, adsorvendo suficientes íons, mantêm sua carga elétrica. Muitos colóides demonstram sua estabilidade ao se precipitarem gradualmente, mas alguns são suficientemente estáveis para permanecer indefinidamente em suspensão. Todo analista químico sabe como os colóides podem ser intratáveis, simplesmente pela sua tendência de permanecer em suspensão, dificultando sua filtragem, a despeito dos esforços dispendidos para fazê-los precipitar. Mas para saber de antemão quais as substâncias que tenderão a formar sol e quais formarão precipitados, é algo que o analista deve aprender da experiência e não da teoria.

De uma maneira geral, os colóides se formam mais fàcilmente em soluções diluídas do que em concentradas. Por exemplo, se adicionarmos H_2S a um sal de mercúrio dissolvido, o precipitato de HgS permanece sob forma de sol se a concentração do mercúrio fôr de apenas algumas partes por milhão, mas formará um precipitado prêto e pesado se a concentração fôr mais alta. Esta regra, no entanto, apresenta muitas exceções; uma exceção notável é o sulfato de bário, que forma um precipitado cristalino mesmo em soluções muito diluídas, mas pode ser preparado como um colóide a partir de soluções concentradas. Uma outra observação comum é que hidróxidos metálicos formam colóides mais fàcilmente do que sulfetos metálicos, mas esta generalização também apresenta exceções. A estabilidade de um colóide também depende dos pormenores do seu método de preparação; assim, o dióxido de manganês pode ser preparado no laboratório sob forma de colóide estável adicionando-se lentamente peróxido de hidrogênio a uma solução diluída de permanganato de potássio, mas haverá floculação a não ser que a acidez, a temperatura e a velocidade de adição de peróxido sejam mantidos dentro de limites muito estreitos. A maioria dêstes pré-requisitos constituem conhecimentos puramente empíricos, descobertos por tentativas. Desta forma, no estágio atual de conhecimento, é impossível prever se um determinado composto de interêsse geológico formará um sol estável sob condições específicas. A única coisa que se pode fazer é simular as condições geológicas no laboratório e verificar se o composto floculará ou permanecerá disperso.

Suponhamos que temos uma amostra de um sol estável: sob quais condições ela floculará? Também neste caso são poucas as generalizações que podemos utilizar efetivamente. Notamos acima que os colóides são precipitados por eletrólitos e que alguns eletrólitos são melhores precipitantes do que outros. Esta regra, porém, está cercada de dificuldades. Para que um colóide se forme é necessária a presença de, pelo menos, uma pequena quantidade de eletrólito que forneça íons adsorvíveis; conseqüentemente, só um eletrólito bastante concentrado seria um floculador eficaz e o sentido de "bastante concentrado" varia de um colóide para outro e de um eletrólito para outro. Além do mais, alguns colóides são estáveis em eletrólitos diluídos e concentrados, mas não na faixa intermediária. Por exemplo, as partículas de ouro positivamente carregadas, num sol diluído, são floculáveis pela adição de cloreto de sódio, mas se adicionarmos êste sal com suficiente rapidez, as partículas permanecerão em suspensão e adquirirão cargas negativas; aparentemente isto sucede pois o Cl^- é adsorvido em quantidade suficiente não só para neutralizar as cargas positivas originais, mas também para tornar as partículas negativas. Assim mesmo, a regra que nos diz que os colóides são precipitados por eletrólitos é suficientemente válida para podermos afirmar que as partículas permanecem suspensas por mais tempo em água fresca do que em água do mar, e que a extraordinária limpidez da água em muitos lagos cristalinos é devida à rápida coagulação dos materiais em suspensão despejados nesses lagos.

O efeito do calor sôbre os colóides é um problema sôbre o qual não existem pràticamente dados químicos, mas que tem grande interêsse para os geólogos devido a sua influência sôbre o possível papel desempenhado pelos colóides nas soluções hidrotérmicas. Poder-se-ia esperar que, de uma forma geral, as altas temperaturas favorecessem a floculação dos colóides, uma vez que a mais intensa agitação das partículas daria a elas maiores oportunidades de entrar em contato entre si, causando a formação de partículas maiores a custa de menores com maior rapidez (Sec. 3-4). Para muitos colóides esta generalização é válida; um artifício usado na análise química para acelerar a floculação de um precipitado parcialmente coloidal é mantê-lo, por um certo tempo, a uma temperatura próxima à da ebulição da água. Por outro lado, a melhor maneira de preparar sol de hidróxido de ferro, no laboratório, é por meio de soluções em ebulição e foi demonstrado, experimentalmente, que os sol de sulfêto de mercúrio permanecem estáveis por longos períodos a 100°C e os sol de ouro a 150°C. Até que se obtenham mais dados, as especulações sôbre o comportamento dos colóides em soluções hidrotérmicas não obterão muitas indicações da físico-química.

Uma observação curiosa sôbre a estabilidade dos colóides é o fato de um certo colóide poder ser muito mais estável em presença de outro do que quando sòzinho. Quando adicionamos sulfêto de amônia a uma solução de cobre, forma-se imediatamente um precipitado de sulfêto de cobre; se a solução contiver traços de gelatina, o sulfêto de cobre não precipitará, estabilizando-se sob a forma de um sol. Diz-se que o sulfêto está "protegido" pela gelatina e esta é chamada de *colóide protetor*. Em geral, os colóides protetores são hidrófilos. A primeira suposição que ocorre no que se refere ao mescanismo da ação protetora é que o colóide hidrófilo simplesmente recobre as partículas do colóide hidrófobo, mantendo-as separadas, mas as experiências demonstram que as quantidades de colóide hidrófilo necessárias são tão pequenas que não seria possível obter o recobrimento de tôdas as partículas coloidais. Mais uma vez, somos obrigados a lidar com um fenômeno para o qual a teoria atual é inadequada, mas que, empìricamente, tem grande importância no estudo do comportamento coloidal. Geològicamente, os colóides protetores têm particular importância no estudo das águas superficiais que contêm muita matéria orgânica, pois os colóides orgânicos hidrófilos agem como protetores de materiais inorgânicos tais como hidróxido de ferro, e hidróxido de manganês, tornando êstes colóides mais estáveis e, conseqüentemente, mais fàcilmente transportáveis. A sílica é um outro colóide protetor importante nos ambientes geológicos. Sua eficiência estabilizadora sôbre os sol de ouro e sulfêto de mercúrio foi demonstrada experimentalmente; sua eficiência sôbre os sol de óxidos de ferro e manganês é menos bem definida; algumas experiências indicam uma influência estabilizadora, enquanto que outras indicam uma precipitação mútua de ambos os colóides.

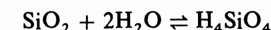
6-7. SÍLICA COMO SEDIMENTO QUÍMICO

Êste fundamento de química coloidal nos dá uma base para examinar o complexo comportamento da sílica em meios sedimentares.

A freqüente ocorrência da sílica nos sedimentos sob forma de nódulos de formas arredondadas ou irregulares, a natureza criptocristalina ou amorfa da sílica, e a freqüente presença de faixas coloridas semelhantes aos anéis de Liesegang têm sido interpretadas como prova da importância dos fenômenos coloidais na deposição da sílica. No laboratório, a capacidade da sílica em formar sol e gel estáveis é bem conhecida. As complicações aparecem devido ao fato de que as diferentes formas da sílica apresentam solubilidades muito variadas e que as modificações da sílica, partindo de uma de suas formas sólidas para soluções ou colóides e de soluções para colóides ou precipitados, são reações lentas.

A forma mais comum de sílica, o quartzo, apresenta solubilidade muito baixa a temperaturas ambientes, cêrca de 10 ppm de SiO_2. Por outro lado, o gel de sílica fresca dissolve-se lentamente dando uma concentração de equilíbrio de aproximadamente 120 ppm. Outras formas de sílica – opala, tridinita, cristobalita, calcedônia – apresentam solubilidades entre êstes extremos. Estas diferentes solubilidades são mais um exemplo do mesmo fenômeno que encontramos ao considerar as solubilidades da calcita e da aragonita (Sec. 3-2), mas aqui as diferenças são muito maiores. Como acontece com o carbonato de cálcio, as solubilidades refletem diferenças de estabilidade, sendo o quatzo a forma mais estável de sílica em condições comuns e a sílica-gel o menos estável.

A sílica dissolvida existe sob forma de ácido silícico, H_4SiO_4 :



$$SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4$$

O ácido silícico apresenta analogias com o ácido carbônico, H_2CO_3, à exceção do fato da molécula de ácido silícico conter uma molécula adicional de H_2O. Êste ácido é muito mais fraco do que o ácido carbônico, tendo uma primeira constante de ionização mais de mil vêzes menor:



$$H_4SiO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_3SiO_4^- \qquad K = 10^{-9,9}$$

Deveríamos concluir daí que a solubilidade da sílica não seria afetada pelo pH para valôres menores que 9. Isto está em contradição com o que se encontra na literatura geológica; assume-se freqüentemente que, pelo fato de a sílica ser muito solúvel em álcali concentrado, a solubilidade decresce continuamente com o pH em tôda gama de pH. Experiências de laboratório, no entanto, indicam que a solubilidade permanece constante para valôres de pH inferiores a 9 (Fig. 6-3).

Pode-se fàcilmente preparar soluções supersaturadas de H_4SiO_4 adicionando ácido a uma solução de silicato de sódio ou resfriando uma solução de sílica-gel preparada a altas temperaturas. A partir de soluções supersaturadas, a sílica não cristaliza, mas forma um sol; no decorrer de um período de dias ou de semanas, a concentração do H_4SiO_4 dissolvido decresce gradualmente até o valor de equilíbrio e o excesso de sílica permanece em suspensão sob forma de partículas coloidais. Um sol com algumas centenas de ppm de sílica em excesso é indefinidamente estável, mas os sol mais concentrados formarão, eventualmente, um precipitado gelatinoso (em solução alcalina) ou um gel uniforme (em soluções ácidas). Como acontece com outros colóides, a coagulação é auxiliada por eletrólitos. É importante observar que *sòmente a sílica em forma coloidal coagula*, não sendo afetada a parte que está em solução pròpriamente dita.

Quando um sol de sílica é diluído, as partículas coloidais gradualmente se dissociam em moléculas de H_4SiO_4 até que se atinja a solubilidade do equilíbrio. Como a fragmentação é lenta, pode-se preparar sol com muito menos de 100 ppm de SiO_2, sol êstes que podem permanecer por períodos de vários dias ou semanas; pode-se coagular a sílica partindo dêstes sol diluídos pela adição de eletrólitos, mas a maior parte da sílica precipitada volta à solução, mesmo em repouso.

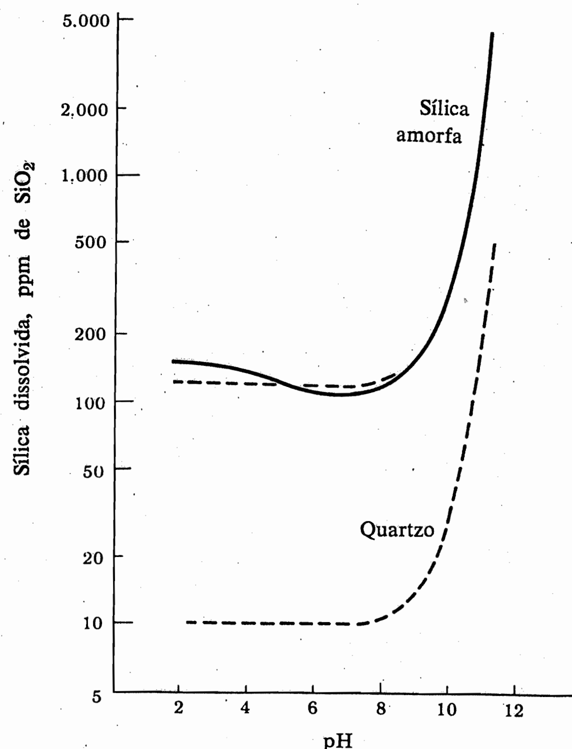


FIG. 6-3. *Solubilidade da sílica a 25°C. A linha cheia indica a variação da solubilidade da sílica amorfa com o pH, como foi experimentalmente determinado. A linha tracejada superior é a curva calculada para sílica amorfa, baseada numa solubilidade, assumida como constante, de 120 ppm de SiO_2 para valôres do pH abaixo de 8 e para um valor de −9,9 para o log K_1 para H_4SiO_4. A linha tracejada inferior a solubilidade calculada do quartzo, baseada na solubilidade aproximadamente conhecida de 10 ppm de SiO_2, em soluções neutras e ácidas.*

Estas observações de laboratório dão-nos uma base para compreender o comportamento da sílica na natureza. Em correntes aquáticas ou águas do solo, a concentração da sílica é, normalmente, entre 10 e 60 ppm de SiO_2, o que é bem abaixo da solubilidade de equilíbrio para a sílica amorfa. Para explicar êste valor baixo, podemos presumir que a dissolução do quartzo e dos silicatos, que forneceriam a maior parte da sílica, não produziria uma concentração tão alta como a obtida pela dissolução de sílica-gel no laboratório. A concentração também pode ser diminuída por organismos que utilizam sílica. A maioria da sílica nas águas superficiais está sob forma de solução, mas nas proximidades das fontes de água quente, parte da sílica pode se encontrar temporàriamente sob forma coloidal, uma vez que a concentração na água quente original pode ser alta (acima de 350 ppm a 90°C). Na água do mar a concentração

de sílica é muito baixa, sòmente 1 ou 2 ppm. É freqüente supor-se que a baixa concentração resulta da coagulação da sílica coloidal pelos eletrólitos da água do mar, mas isto é impossível porque a maior parte da sílica contida no mar está em solução. A baixa concentração é mais provàvelmente mantida pela atividade de organismos tais como diatomáceos e radiolárias, que utilizam sílica como material das cascas e, talvez, em parte pela precipitação de silicatos como glauconita, feldspato autigênico, clorita e ilita.

A sílica sedimentária está principalmente sob a forma de calcedônia impura e a origem dêste material tem sido um problema geoquímico muito debatido. Onde correntes de lava entram no mar, e onde fontes de água quente associadas a atividades vulcânicas fornecem água ao mar, a sílica pode tornar-se tão concentrada que é possível a precipitação direta de sílica-gel. Esta é uma fácil explicação para a abundância de calcedônia impura encontrada com os produtos de erupções submarinas. Mas grande parte da calcedônia impura não tem conexão óbvia com atividade vulcânica e, presumìvelmente, de ter-se formado como um sedimento em contato com água do mar normal. Como isto é possível, se água do mar é aparentemente tão insaturada com sílica? Nenhuma resposta inteiramente satisfatória foi dada, mas uma possível explicação depende da atividade de organismos que armazenam sílica. Êstes organismos são capazes de utilizar sílica mesmo de soluções muito diluídas, talvez protegendo-a de dissolver novamente com uma película de matéria orgânica. Se as partes duras de organismos mortos acumulam-se, é de esperar que se realize a reorganização do material-dissolução de sílica nos vértices e arestas expostos e precipitação sôbre os fragmentos de conchas maiores. Êste processo é, naturalmente, o mesmo do crescimento de grandes cristais à custa dos pequenos, no caso do carbonato de cálcio. Tal conversão de carcaças silicosas em calcedônia opalescente foi demonstrada pelo diatomito Montery da Califórnia (Bramlette, 1946) e uma explicação similar é pelo menos plausível para outras calcedônias que contêm abundantes fragmentos de origem orgânica. Se ela pode ser aplicada também a calcedônias sem nenhum sinal de fragmentos fósseis é uma questão em aberto.

Para qualquer explicação que possa ser aceitável sôbre a origem da sílica na calcêdônia, a evidência geológica sugere que durante seu processo de formação a maioria da calcedônia passa por um estágio no qual se comporta de forma bastante coerente como um gel. A forma de nódulos de calcedônia, os fragmentos contraídos tanto em nódulos como em leitos de calcedônia, a comum aparência ligada que é tão similar aos anéis de Liesegang das experiências de laboratório, o complicado enrugamento muitas vêzes observado em leitos de calcedônia, tudo sugere o comportamento de um gel.

Uma outra observação geológica comum é que a calcêdônia substitui em grande extensão outros materiais rochosos, freqüentemente preservando as texturas e estruturas originais com maravilhosa fidelidade. Um exemplo importante é madeira petrificada. Grande parte da calcedônia em rochas sedimentárias é, sem dúvida, originária de substituição, formada, após a solidificação da rocha, por circulação de soluções ricas em sílica através dela. Os pormenores do processo de substituição são obscuros. Por que, por exemplo, soluções ricas em sílica substituem, em muitas rochas, primeiramente minerais com opala ou calcedônia, e em outras rochas causam um supercrescimento de quartzo cristalino em tôrno dos grãos de areia originais? Talvez a presença de núcleos de quartzo favoreçam a deposição de mais quartzo, ou talvez temperaturas ligeiramente maiores levem à formação de uma forma mais estável de sílica. Um outro enigma é o exato mecanismo de substituição: que tipo de

soluções são as responsáveis pela substituição em grande escala da calcita por sílica e pela substituição, quase na mesma escala, da sílica pela calcita? Podemos especular que mudanças no pH e na concentração da sílica deveriam ser os responsáveis. Uma solução levemente ácida supersaturada com sílica poderia causar a dissolução da calcita e a deposição da sílica; uma solução levemente alcalina insaturada com sílica poderia ser responsável pela mudança oposta. Mas tais afirmações são meramente suposições na ausência de demonstrações de laboratório.

6-8. MINERAIS ARGILOSOS COMO COLÓIDES

Os minerais argilosos são freqüentemente coloidais e grande parte do seu comportamento pode ser explicado com base na química dos colóides. Argila em suspensão aquosa, por exemplo, pode ser floculada pela adição de eletrólitos e é bem conhecida a capacidade de algumas argilas para a troca iônica. Não obstante, os minerais argilosos, como os colóides, têm algumas peculiaridades que devem ser observadas.

A maioria das amostras de argila é completamente, ou quase completamente, cristalina. As estruturas cristalinas de suas partículas apresentam claramente por raios X padrões de difração e freqüentemente são reveladas pelas formas geométricas dos grãos em fotomicrografias eletrônicas (ver Fig. 7-1). Para a maioria da argilas estas partículas cristalinas são lâminas planas como lâminas de mica, muito menores numa dimensão do que nas outras duas. Numa dada amostra os grãos podem ter uma enorme gama de tamanho, desde os fàcilmente visíveis com um microscópio óptico até aquêles cujas dimensões estão completamente dentro da gama coloidal. A maioria das partículas é freqüentemente "semicoloidal", no sentido de que sua espessura é da ordem de alguns milimícrons, ao passo que suas dimensões maiores excedem o limite superior dos tamanhos coloidais.

As formas achatadas das partículas argilosas, juntamente com as peculiaridades da estrutura cristalina que estudaremos no capítulo seguinte, dão oportunidade à adsorção de íons de vários modos. Alguns íons são mantidos por ligações de valência nas arestas das lâminas, alguns nas superfícies planas; alguns se dirigem aos espaços entre as camadas da estrutura cristalina e alguns entram na própria estrutura do cristal para tomar o lugar de um de seus constituintes. Os íons, nestas diferentes posições, têm a sua permutabilidade muito variada; alguns são substituídos por outros provenientes mesmo de soluções diluídas, mas alguns são mantidos tão firmemente que a troca é pequena mesmo com soluções concentradas. A permutabilidade depende também da espécie dos íons, sendo que alguns, em virtude da carga ou do tamanho, fixam-se na estrutura argilosa melhor do que outros. Um outro fator ainda que determina a troca iônica é a espécie de mineral ou minerais argilosos presentes, pois as argilas diferem muito entre si na sua capacidade de retirar e manter íons estranhos. Os processos de troca iônica em argilas são por isso extremamente complicados e apenas parcialmente compreendidos. Êste é um assunto de muita pesquisa em andamento, pois as propriedades das argilas como matéria-prima para agricultura, cerâmica, e para fins de engenharia dependem em grande parte da quantidade e natureza de seus íons adsorvidos.

A capacidade de uma argila em adsorver água é um outro determinador importante de suas propriedades. Como todos os tipos de colóides, as partículas argilosas recolhem e retêm água por suas superfícies, mas argilas diferentes apresentam enorme variação na quantidade de água adsorvida. As argilas de caulinita são relativamente

não-plásticas porque suas partículas retêm apenas um pouco de água. Uma argila de montmorilonita pura, por outro lado, comporta-se como um colóide hidrófilo, pois suas partículas adsorvem água até que a argila aumente de muitas vêzes seu volume original e adquira uma consistência como a de um gel. A maioria das amostras de argila apresenta comportamento intermediário entre êstes dois extremos.

Assim, nós podemos correlacionar algumas propriedades das argilas com o fato de suas partículas terem dimensões completamente ou parcialmente dentro da gama coloidal.

6-9. PROVAS GEOLÓGICAS DE COLÓIDES ANTIGOS

É simples ver-se a importância dos colóides nos processos geológicos atuais. O transporte por correntes de compostos de metais insolúveis, a precipitação de material finamente granulado em água do mar, a adsorção de íons por argilas e matéria orgânica no solo, são apenas alguns exemplos do papel desempenhado por partículas finamente dispersas. Que provas nós temos de que os colóides afetaram também os processos geológicos no passado?

A questão é difícil porque os colóides são essencialmente instáveis. No decorrer dos tempos geológicos, é de se esperar que êles tenham floculado e talvez cristalizado, de modo que os materiais que examinamos atualmente podem apresentar pequenos sinais de sua história coloidal.

Os materiais que são amorfos ou muito finamente cristalinos, que ocorrem comumente com superfícies botrióide ou mamilar, que apresentam faixa de coloração difusa similar aos anéis de Liesegang e que consistem de compostos conhecidos por formarem ràpidamente colóides em ambientes naturais ou artificiais, são freqüentemente tidos como de origem coloidal. A calcedônia impura é um bom exemplo: sua textura, suas faixas, suas superfícies arredondadas parecem-se tanto com a sílica gelatinosa produzida no laboratório que a conclusão de sua origem como uma massa de sílica gel parece natural. Existe aqui uma armadilha, porque gel artificiais contêm 90% ou mais de água, enquanto que a calcedônia impura raramente tem mais do que 5%; além disso, quando os gel artificiais são desidratados, êles perdem sua aparência gelatinosa e suas superfícies suaves e desintegram-se em materiais laminados opacos. A objeção pode não ser insuperável, porque a calcedônia impura pode, no seu processo de formação, receber sílica ao perder água, mas a seqüência completa dos acontecimentos não foi ainda reproduzida em laboratório. A limonita e o asbólito são freqüentemente tidos como solificações dos colóides, provàvelmente com boa razão, embora se apresente a mesma dificuldade sôbre o teor de água ao comparar os materiais naturais com precipitados artificiais de mesma composição geral. Uma origem coloidal é freqüentemente inferida mesmo para materiais que não formam prontamente gel no laboratório, particularmente calcita e siderita, quando estas substâncias ocorrem em corpos discretos com textura microcristalina e superfícies com saliências suaves. Um bom exemplo são os nódulos de septário: os fragmentos de cristal guarnecido nestas estruturas estranhas podem-se tornar plausíveis dentro da hipótese coloidal pela suposição de que êles representam fragmentos encolhidos produzidos pela desidratação parcial do gel ao solidificar-se.

Os mesmos cristais gerais sôbre origem coloidal são também estendidos a texturas de minérios metálicos em veios hidrotérmicos, a despeito da falta de evidências experimentais do comportamento coloidal a altas temperaturas. Os minérios finamente

cristalinos com superfícies arredondadas nas cavidades expostas são freqüentemente citados, particularmente se apresentam faixas de diferentes composições e a hipótese de origem coloidal é algumas vêzes estendida mesmo a minérios com faixas muito finas sem superfícies arredondadas. Com nossos conhecimentos atuais de química coloidal é pouco compensador debater os prós e os contras desta hipótese. A suposição de que êstes minérios depositaram de soluções coloidais não está, certamente, fora de propósito, mas há pouca evidência positiva para mantê-la. A afirmação contrária, contudo, de que minérios cristalinos naturais não podem ser depositados de soluções coloidais, tem alguma justificação. É suficientemente verdadeiro que cristais naturais não se formam a partir de colóides a baixas temperaturas nos curtos períodos de tempo das experiências de laboratório, mas sôbre a capacidade de tais cristais em desenvolver-se a partir de colóides em altas temperaturas no decorrer do tempo geológico nós simplesmente não temos base atual para suposições.

Comparado com outros ramos da físico-química, o estudo dos colóides está ainda num estágio primitivo, necessàriamente pela enorme complexidade dos fenômenos coloidais. Foi acumulada uma quantidade de dados empíricos, mas os princípios gerais não vão muito além dos dados e estão embaraçados por qualificações e exceções. Portanto, ao examinarmos os colóides, devemos ser mais cautelosos do que usualmente somos quando tentamos efetuar extrapolações das experiências de laboratório para os processos geológicos.

PROBLEMAS

1. Por meio de quais observações ou experiências você poderia provar que um líquido vermelho contendo ouro é um sol do metal em lugar de uma verdadeira solução?

2. Descreva duas espécies de experiências pelas quais você poderia estabelecer que as partículas de um sol de ouro têm uma carga positiva.

3. O que você esperaria que acontecesse quando os sol de óxido férrico e sulfêto de arsênio fôssem misturados?

4. Um método de determinação do pêso molecular de uma substância em solução é medir o abaixamento do ponto de congelamento causado por uma concentração conhecida da substância dissolvida. Seria êste um método viável para determinar o pêso médio das partículas de um sol? Por quê?

5. Numa ilha artificial na Baía de São Francisco foi feita uma tentativa de construir um reservatório de água fresca, mas a argila constituinte da ilha era por demais porosa para que o reservatório retivesse a água. A dificuldade foi resolvida enchendo o reservatório com água do mar e mantendo-o cheio por diversos dias, após o que a água do mar foi bombeada para fora e substituída por água fresca. A água então apresentou pouca tendência de vazamento. Sugira uma explicação.

6. O que se entende por cada um dos seguintes têrmos?

colóide hidrófilo	diálise
emulsão	faixas de Liesegang
troca iônica	colóide protetor

7. Qual é a concentração de $H_3SiO_4^-$ numa solução com pH 8,0 e um teor total de sílica de 100 ppm?

8. Suponha que quartzo num pH qualquer a 25°C dissolva-se na quantidade de 10ppm de SiO_2, formando H_4SiO_4 não-ionizado. Para valôres altos do pH quantidades adicionais se dissolveriam para formar $H_3SiO_4^-$. Utilizando a constante de ionização do ácido silícico, estabeleça uma equação exprimindo a solubilidade total em ppm como uma função do pH. Compare sua equação com a curva tracejada inferior da Fig. 6-3.

9. A água retirada de fontes em Yellowstone Park a temperaturas próximas de 100°C tem um pH acêrca de 7 e contém sílica dissolvida numa concentração de aproximadamente 350 ppm. Os orifícios das fontes quentes são freqüentemente circundados por baixos depósitos de sílica opalina (geiserita). Se uma amostra da água é colocada num recipiente fechado e mantido à temperatura ambiente, sucessivas análises, num período de semanas, apresentarão diminuição das quantidades de sílica dissolvida, mas a solução não apresentará mudança visível. Depois de vários anos, a amostra permanece ainda clara e sem coloração, e a análise fornece um valor constante de cêrca de 140 ppm de SiO_2; quando um sal é adicionado à água, surgem flóculos gelatinosos. Explique estas observações.

10. Estabeleça uma equação indicando o possível mecanismo da substituição de calcário por sílica de uma solução H_4SiO_4 e, utilizando constantes de equilíbrio, discuta as condições sob as quais esta substituição se realizaria.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

BRAMLETTE, M. N., "The Monterey formation and the origin of its siliceous rocks", *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 212, 1946. Um jornal clássico dando detalhadas evidências da conversão de diatomita em calcedônia impura opalascente.

CARROLL, D., "Ion exchange in clays and other minerals" *Geol. Soc. America Bull.*, vol. 70, págs. 749-780, 1959. Uma excelente revisão geral.

CHESTER, R., "Adsorption of zinc and cobalt ou illite in sea water", *Nature*, vol. 206, págs. 884-886, 1965. Um exemplo de muitos trabalhos recentes sôbre detalhes do comportamento da adsorção de íons específicos.

DAVIS, S. N., "Silica in streams and ground water", *Am. Jour. Sci.*, vol. 262, págs. 870-891, 1964. Revisão de dados publicados sôbre concentrações de sílica em águas naturais e relações da concentração com outras variáveis.

HUTCHINSON, E., *Physical Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1962. O Capítulo 12 é uma discussão avançada da química dos colóides e superfícies.

MOREY. G. W., R. O. FOURNIER e J. J. ROWE, "Solubility of amorphous silica at 25°C", *Jour. Geophys. Research*, vol. 69, págs. 1995-2002, 1964. Solubilidade do quartzo em água no intervalo de temperatura 25-300°C, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 26, págs. 1029-1044, 1962. Trabalho experimental detalhado sôbre complicadas e curiosas relações de solubilidade de diferentes formas de sílica.

ROBINSON, B. P., "Ion exchange and disposal radioactivity wastes a survery of literature", *U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper* 1616, 1962. Uma recordação da teoria de adsorção, estruturas de minerais argilosos e aplicações da adsorção à destinação de detritos radioativos. Extensa bibliografia.

SIENKO, M. J. e R. A. PLANE, *Chemistry*, 2.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. O Capítulo 11 é um bom tratamento elementar da química dos colóides.

SIEVER, R., "The silica budget in the sedimentary cycle", *Am. Mineralogist*, vol. 42, págs. 821-841, 1957. Uma recordação geral dos dados de solubilidade e especulações sôbre o comportamento da sílica durante a sedimentação.

SIEVER, R., K. C. BECK e R. A. BERNER. "Compositions of interstitial waters of modern sediments", *Jour. Geology*, vol. 73, págs. 39-73, 1965. Um estudo interessante de água comprimida em sedimentos modernos, descrevendo mudanças no pH, nas relações de catíons e na concentração da sílica.

7 minerais argilosos e solos

Após uma longa digressão sôbre a química estrutural e a química dos colóides, retornamos neste capítulo aos produtos da climatização. O produto sólido fundamental da climatização é o material chamado solo e dentre os constituintes da maioria dos solos os principais são os minerais argilosos. Iniciamos, então, investigando a estrutura e as propriedades das argilas e prosseguimos considerando o papel que êstes minerais desempenham na formação dos solos.

7-1. ESTRUTURA

Introdução

Os geólogos têm utilizado a palavra "argila" em dois sentidos: como um têrmo de tamanho, para referir-se a material de qualquer composição cujo tamanho médio do grão é menor que 0,004 mm (êste valor varia um pouco para diferentes autores), e como um têrmo mineralológico, para referir-se a um grupo de minerais com uma gama de composição específica e um tipo particular de estrutura cristalográfica. Os dois significados freqüentemente se sobrepõe ou coincidem, porque a parte finamente granulada de um solo ou sedimento consiste, na maioria e em grande parte das vêzes, de minerais argilosos. O segundo significado é o mais comum em literatura recente e é o único que será considerado aqui.

Os minerais argilosos são quìmicamente melhor descritos como silicatos de alumínio hidratados. Esta definição simples deve ser qualificada acrescentando-se que muitas argilas contêm outros metais além do alumínio, particularmente magnésio e ferro, e que alguns tipos extremos quase não têm nenhum alumínio. Podem ser escritas tôscas fórmulas moleculares das principais argilas sob a forma $H_4Al_2Si_2O_9$ (caulim) e $HAlSi_2O_6$ (montmorilonita), mas elas pouco dizem quanto ao comportamento dêstes minerais. Na realidade, as composições nunca são tão simples, apresentando variações na relação Si/Al, uma quantidade variável de água e, normalmente, consideráveis quantidades de magnésio, ferro, cálcio e metais alcalinos. Existe pouca correlação entre a composição e as propriedades. Duas argilas com proporções semelhantes de elementos podem apresentar grandes diferenças de plasticidade e de capacidade para troca iônica, enquanto que um outro par de minerais, de composição bastante diferente, pode apresentar propriedades muito semelhantes. A análise química por si é, òbviamente, de pouca valia na compreensão das argilas; assim, consideraremos, preferencialmente, os aspectos estruturais vistos no Capítulo 5.

Os minerais argilosos têm a característica de apresentar uma granulação muito fina, de forma que os microscópios comuns não são adequados para estudar a morfologia dos cristais. Os instrumentos que forneceram a maioria das informações atualizadas sôbre as argilas são as câmaras de difração de raios X e o microscópio eletrônico. Com seu auxílio, foram decifrados os padrões genéricos da estrutura argilosa, foram explicadas as aparentes anomalias de composição química e foi estabelecida uma classificação dos minerais argilosos que se encaixa satisfatòriamente com as propriedades macroscópicas observadas.

Camadas Octaédricas e Tetraédricas

Os minerais argilosos (com algumas raras exceções) são filosilicatos, isto é, silicatos apresentando estrutura laminar contínua como as micas. Isto poderia ser antecipado

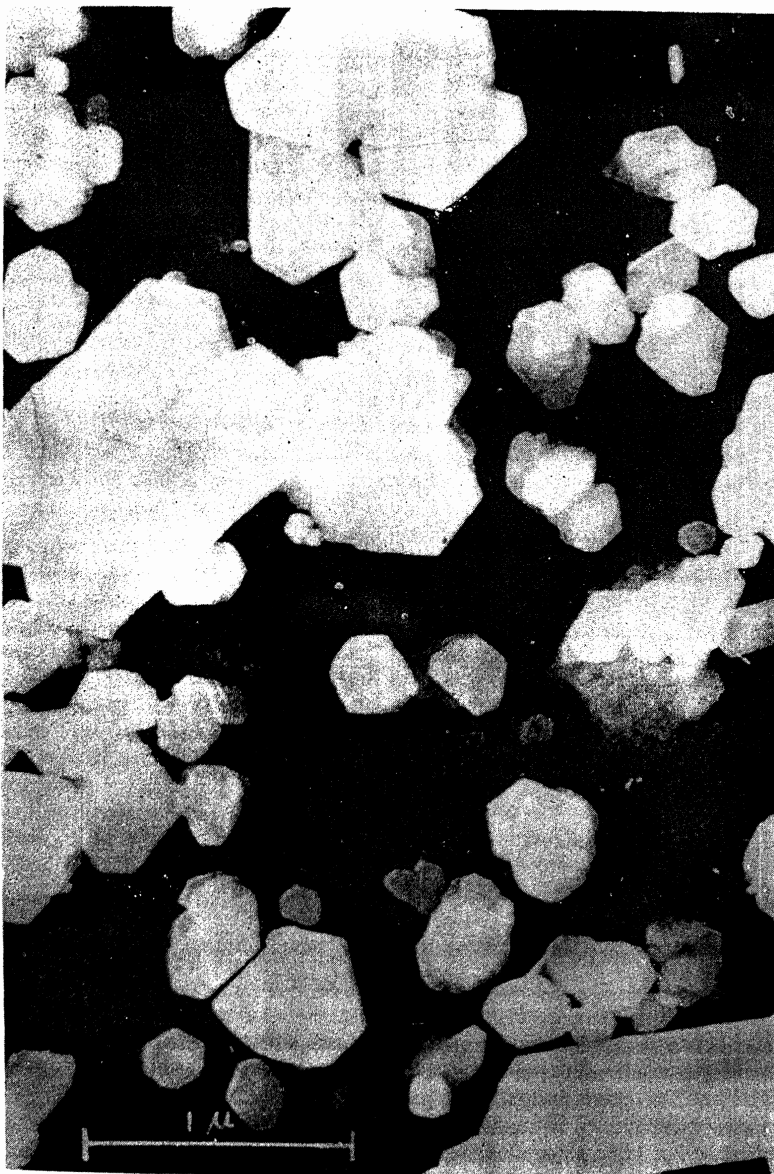
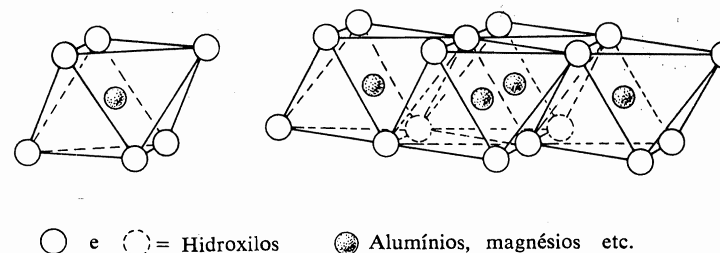


FIG. 7-1. *Fotomicrografia eletrônica de caulinita. Notam-se as formas hexagonais de alguns grãos. O aumento é de cêrca de 36.000 vêzes; a linha representa um comprimento de 1_μ, 0,001 mm. Fonte: Grim, 1953, p. 111.*



○ e ◌ = Hidroxilos ◉ Alumínios, magnésios etc.

FIG. 7-2. *Diagrama da lâmina octaédrica, ou da lâmina de gibsita, de estruturas filossilicatos. (O diagrama à esquerda indica uma única unidade octaédrica.) Quando Al^{3+} ocupa o centro do octaedro, apenas dois terços das possíveis posições são preenchidos; quando Mg^{++} ocupa estas posições todos os vazios ficam preenchidos. Fonte: Grim, 1953, p. 43.*

da forma escamosa das partículas argilosas; a semelhança com as micas é acentuada pela forma hexagonal freqüentemente assumida pelas escamas de algumas argilas (Fig. 7-1). Tanto as micas como as argilas têm uma estrutura característica consistindo de camadas alternadas de dois tipos. Uma camada consiste de íons Al^{3+}, $O^{=}$ e OH^-; os íons negativos formam octaedros em tôrno do Al^{3+}, sendo a quantidade relativa de $O^{=}$ e OH^- ajustada de forma a satisfazer as valências de tôda a estrutura; os $O^{=}$ e OH^- são compartilhados por octaedros adjacentes de maneira que a estrutura é contínua em duas dimensões (Fig. 7-2). Êste arranjo em si, não como parte de uma estrutura argilosa, é idêntico à estrutura da gibsita $[Al_2(OH)_6]$; é freqüentemente chamado como "lâmina de gibsita" ou "lâmina octaédrica" da estrutura argilosa. A segunda espécie de lâmina é constituída de Si^{4+}, $O^{=}$ e OH^-; cada íon Si^{4+} está no centro de um tetraedro de íons oxigênio; todos os tetraedros estão voltados para a mesma direção e os oxigênios de suas bases estão ligados de modo a formar anéis hexagonais (Fig. 7-3). Esta lâmina é a "lâmina de sílica", ou a "lâmina tetraédrica", da estrutura argilosa. A estrutura argilosa completa (ou estrutura da mica) consiste em uma das muitas combinações possíveis das lâminas octaédricas e tetraédricas. A combinação mais simples, a estrutura laminar da caulinita, está indicada na Fig. 7-4: uma única lâmina octaédrica está ligada a uma única lâmina tetraédrica compartilhando alguns dos íons oxigênio. A dupla camada estende-se indefinidamente em duas dimensões, e o cristal argiloso é constituído de uma sucessão destas camadas, uma sôbre a outra.

As representações em forma de diagrama nas Figs. 7-2 a 7-4 apresentam corretamente a geometria, mas dão uma falsa idéia dos tamanhos iônicos. As grandes unidades da estrutura são, naturalmente, o $O^{=}$ e o OH^-; êstes têm tamanhos quase idênticos (raio 1,40 Å), pois o tamanho do próton adicionado no OH^- é desprezível. Êstes grandes íons deveriam ser imaginados como em contato ou próximos disto, envolvendo os catíons menores. Sòmente quatro podem ser colocados em tôrno do pequeno íon Si^{4+} (0,42 Å), mas seis podem ser dispostos em tôrno do íon maior Al^{3+} (0,51 Å).

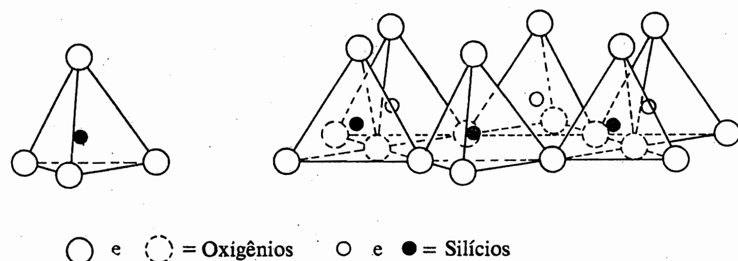


FIG. 7-3. *Diagrama da lâmina tetraédrica, ou lâmina de sílica, de estruturas de filossilicatos. (O diagrama à esquerda é uma única unidade tetraédrica.) Fonte: Grim, 1954, p. 44.*

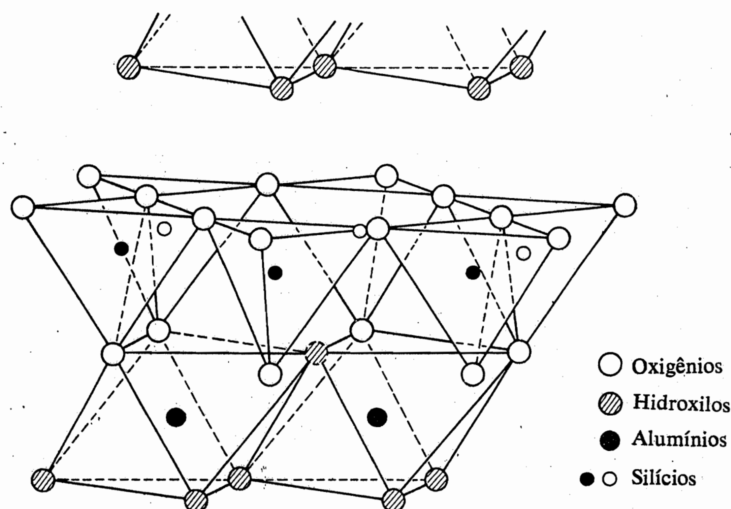


FIG. 7-4. *Diagrama da estrutura da caulinita. Fonte: Grim, 1953, p. 46.*

Caulinita e Montmorilonita

Um outro modo pelo qual as lâminas octaédrica e tetraédrica podem ligar-se mùtuamente está apresentado na Fig. 7-5. Neste caso, na montmorilonita, uma lâmina octaédrica está intercalada entre duas lâminas tetraédricas, de modo que a relação teórica Si/Al é o dôbro da relação no caulim. Um modo conveniente de resumir as

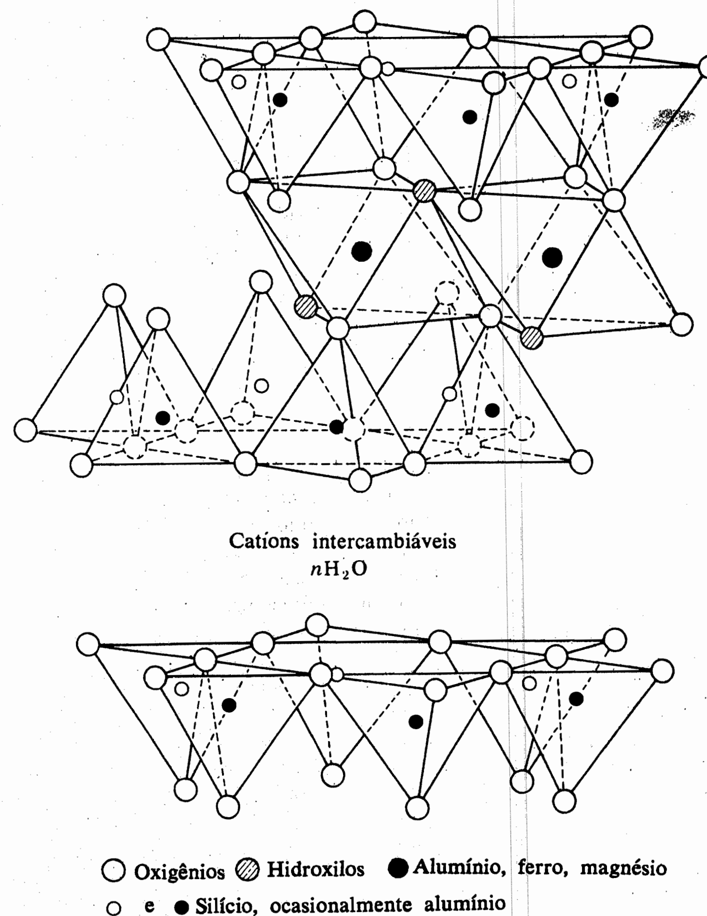


FIG. 7-5. *Diagrama da estrutura da montmorilonita. Fonte: Grim, 1953, p. 56.*

diferenças entre as estruturas da caulinita e da montmorilonita é simplesmente tabelar os números de íons nos diferentes níveis de uma unidade da estrutura:

Caulinita	Montmorilonita
$6O^{=}$	$6O^{=}$
$4Si^{4+}$	$4Si^{4+}$
$4O^{=} + 2OH^{-}$	$4O^{=} + 2OH^{-}$
$4Al^{3+}$	$4Al^{3+}$
$6OH^{-}$	$4O^{=} + 2OH^{-}$
	$4Si^{4+}$
	$6O^{=}$

Nesta representação, as camadas chamadas por $4O^{=} + 2OH^{-}$ são comuns às lâminas octaédricas e tetraédricas. Uma argila do tipo caulim é freqüentemente referida como tendo uma estrutura de duas camadas (uma lâmina de gibsita e uma lâmina de sílica), enquanto que uma argila do tipo montmorilonítico é indicada como tendo uma estrutura de três camadas. Outras combinações de lâminas são possíveis, mas estas duas são as mais comuns.

A fórmula convencional da caulinita, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, é claramente uma condensação do arranjo de camadas que acabamos de descrever. A fórmula convencional da montmorilonita é $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$; desde que sempre temos a presença de água adsorvida, uma fórmula mais correta seria $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4 \cdot nH_2O$.

As sucessivas camadas da estrutura argilosa estão empilhadas umas sôbre as outras. As diferenças na geometria do empilhamento criam argilas com propriedades diferentes; assim, os minerais argilosos hidrotérmicos diquita e nacrita têm a mesma estrutura bilaminar da caulinita, mas diferem na posição de uma camada em relação à próxima. Qualquer que seja o arranjo, a distância dos íons $O^{=}$ ou OH^{-} de uma camada aos $O^{=}$ ou OH^{-} da próxima é maior do que a distância entre aníons de uma mesma camada, de forma que o mineral se cliva mais fàcilmente ao longo das camadas do que no sentido perpendicular às mesmas. Isto, evidentemente, se reflete na clivagem macroscópica (001) dos minerais argilosos e das micas. As camadas sucessivas são mais fàcilmente separadas na estrutura montmorilonítica do que na estrutura caulinítica, sendo esta diferença correlacionada com o fato de que, nas camadas adjacentes de caulinita, os íons $O^{=}$ faceiam íons OH^{-} da próxima, enquanto que na montmorilonita os $O^{=}$ de uma camada sempre faceiam os $O^{=}$ da outra. Exprime-se freqüentemente esta diferença dizendo que a estrutura da caulinita é assimétrica (gibsita-sílica, gibsita-sílica, ...) e a estrutura montmorilonítica é simétrica (sílica-gibsita-sílica, sílica-gibsita-sílica, ...). A atração do $O^{=}$ pelo OH^{-} é muito maior do que a do $O^{=}$ por outros íons $O^{=}$; podemos imaginar que os H^{+} do OH^{-} são compartilhados entre os $O^{=}$ de camadas adjacentes de caulinita (formando uma "ligação de hidrogênio"), ligando assim as camadas. Muitas das diferenças entre propriedades macroscópicas dos dois tipos de argila podem ser consideradas resultantes à maior facilidade com que as camadas da estrutura simétrica se separam uma da outra.

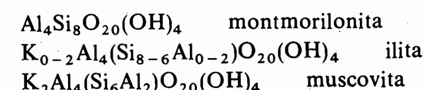
Substituições Isomórficas

Teòricamente, poder-se-ia esperar uma grande quantidade de substituições isomórficas nas estruturas dos minerais argilosos, pois o Si^{4+} e o Al^{3+} seriam aparentemente substituíveis por muitos outros íons com números de coordenação 4 e 6. Isto freqüentemente acontece nas argilas montmoriloníticas, mas não nas cauliníticas. Esta diferença na quantidade de substituição isomórfica é uma outra importante diferença entre os dois tipos de estruturas: a caulinita apresenta *sempre* uma composição próxima à da fórmula ideal, $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, mas a montmorilonítica *nunca* tem a fórmula ideal $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ devido às extensas substituições. A substituição mais comum nas lâminas tetraédricas da montmorilonita é Al^{3+} por Si^{4+}, sendo a quantidade de substituição limitada a aproximadamente 15%. Nas lâminas octaédricas é possível uma variedade muito maior de substituições e a quantidade pode variar entre muito pouco até 100%; as substituições mais comuns são Mg^{++} e Fe^{3+} e as mais raras são Zn^{++}, Ni^{++}, Li^{+} e Cr^{3+}. Uma fórmula mais realística para a montmorilonita seria $(Al, Mg, Fe^{3+})_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$.

A substituição de Al^{3+} por Si^{4+} e de Mg^{++} por Al^{3+} acarreta uma deficiência de cargas positivas nas camadas montmoriloníticas. A deficiência pode ser compensada de várias maneiras: substituição de $O^{=}$ por OH^{-}, introdução de um excesso de cations na camada octaédrica (o Al^{3+} na estrutura ideal preenche apenas dois terços das posições disponíveis), adsorção de cations pelas superfícies das camadas individuais. Parte da compensação é sempre obtida pela última destas maneiras, de forma que uma característica constante das argilas montmoriloníticas é a presença de abundantes íons adsorvidos. Êsses íons não estão fortemente ligados à estrutura argilosa e são fàcilmente substituíveis por outros, o que significa que as argilas montmoriloníticas apresentam a característica típica de uma alta capacidade de trocas iônicas.

Ilita e Muscovita

Um dos íons mais firmemente seguros pela montmorilonita é o potássio, K^{+}, um íon grande cujo tamanho permite encaixar-se firmemente entre camadas da estrutura argilosa. As argilas que apresentam uma deficiência de cargas positivas devida principalmente à substituição nas camadas tetraédricas (portanto próximas à superfície das camadas) agarram o K^{+} de maneira particularmente forte, de forma que só uma parte dêste é substituível por outros íons. Estas argilas, com camadas sucessivas prêsas entre si por íons K^{+}, apresentam propriedades diferentes da montmorilonita e são chamadas *ilitas.* (O têrmo *hidrômica*, freqüentemente encontrado na literatura européia, é pràticamente um sinônimo.) A estrutura da ilita é uma forma transitória para a da muscovita, na qual a quantidade de K^{+} é maior e está em relação constante com as quantidades de Si e Al. A diferença de estrutura entre montmorilonita, ilita e muscovita pode ser simbolizada pelas fórmulas ideais



$Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$ montmorilonita

$K_{0-2}Al_4(Si_{8-6}Al_{0-2})O_{20}(OH)_4$ ilita

$K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$ muscovita

O têrmo "ilita" é, pois, menos o nome de um mineral definido do que o nome de um grupo de substâncias com composições intermediárias entre montmorilonita e muscovita. Trabalhos recentes sugerem, de fato, que a assim chamada ilita nada mais é do que uma mistura mecânica de granulação fina de montmorilonita e muscovita, ou então uma argila contendo camadas alternadas de estrutura montomorilonítica e estrutura muscovítica. O têrmo é, no entanto, conveniente como um têrmo genérico para designar materiais argilosos com menor teor de potássio do que o correspondente à formula da mica.

7-2. CLASSIFICAÇÃO DOS MINERAIS ARGILOSOS

As idéias estruturais da última seção proporcionam uma boa base para classificação teórica e as estruturas estão suficientemente bem correlacionadas com as propriedades macroscópicas a fim de tornar a classificação geralmente útil.

Dividimos inicialmente as argilas entre tipos bilaminares e trilaminares: aquelas (como o caulim) cujas camadas consistem de uma lâmina tetraédrica e uma octaédrica, e aquelas (como a montmorilonita e a ilita) cujas camadas têm uma lâmina octaédrica entre duas lâminas tetraédricas. De uma maneira geral, as argilas cauliníticas têm suas camadas mais firmemente prêsas e permitem menos substituição de Al e Si por

outros íons. Estas diferenças estruturais se refletem numa menor capacidade para trocas iônicas das argilas cauliníticas e uma menor plasticidade devida à menor capacidade de adsorver água.

As argilas bilaminares são, por sua vez, classificadas de acôrdo com o grau de preenchimento das posições octaédricas na camada gibsítica. No grupo caulinítico dos minerais, o Al^{3+} preenche apenas dois terços das posições disponíveis (daí estas serem chamadas argilas "dioctaédricas"); no grupo serpentínico (ou septeclorítico), o Mg^{++} e outros catíons preenchem tôdas as posições disponíveis (três por cada meia célula unitária, daí argilas "trioctaédricas"). O grupo caulinítico é dividido de acôrdo com a maneira como as camadas sucessivas estão empilhadas, em caulinita (de longe, o material mais comum dêste grupo), diquita, nacrita e haloisita.

Entre as argilas trilaminares, a subdivisão é baseada na facilidade com que as camadas são separadas uma da outra. Estruturalmente, isto significa distinguir argilas com camadas prêsas pela atração do K^+ por cargas fortemente negativas nas lâminas tetraédricas (ilita e muscovita) das argilas com cargas negativas mais difusas originárias da lâmina central octaédrica e apresentando, conseqüentemente, a tendência menos pronunciada de as camadas sucessivas estarem fortemente amarradas por catíons (montmorilonita). Estas últimas são freqüentemente descritas como argilas "de rêde expandida" pois suas camadas são fàcilmente separáveis por água adsorvida, enquanto que a ilita é argila "de rêde não-expandida". Megascòpicamente, a diferença aparece na facilidade da montmorilonita em inchar quando colocada na água (e outros líquidos polares) e em sua grande capacidade de troca iônica. As variedades da montmorilonita podem ser distinguidas por sua composição; membros extremos com quase completa substituição do Al por outros íons na lâmina octaédrica têm nomes especiais: nontronita (Fe^{3+}), saponita (Mg), sauconita (Zn), hectorita (Li). Um mineral correlato é a vermicolite, uma argila trilaminar com tôdas as posições octaédricas ocupadas por Mg^{++} e Fe^{++}, e com maior teor de substituição de Al por Si do que é comum na montmorilonita.

Numa classificação genérica, vários outros minerais hidrossilicosos produzidos por climatização ou, pelo menos, por processos próximo-superficiais, podem ser agrupados com os minerais argilosos. Especialmente importantes são os minerais cloríticos, minerais cuja estrutura consiste em lâminas semelhantes à mica [com a composição $(Mg, Fe)_6(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$] alternando com lâminas de estrutura brucítica [composição $(Mg, Al)_6(OH)_{12}$]. Uma outra maneira de considerar esta estrutura é encará-la como semelhante à da ilita, com as camadas sucessivas ligadas por íons $(Mg, Al)(OH)^+$ em lugar de íons K^+. A glauconita é uma variedade de ilita, com considerável substituição do Al da camada octaédrica por Fe^{3+} e do K^+ interlaminar por Ca^{++} e Na^+. Um outro grupo de silicatos hidratados é chamado pelos nomes paligorsquita, magnesita e atapulgita; suas estruturas não são completamente conhecidas, mas são provàvelmente baseadas em cadeias duplas de silício-oxigênio, como aquelas na estrutura dos anfibólios e não das lâminas do tipo mica. A natureza fibrosas dêstes minerais é uma conseqüência da sua estrutura encadeada.

Uma outra complexidade estrutural é apresentada pelos minerais argilosos cujos cristais consistem em camadas alternadas de espécies diferentes, as argilas de *camadas mistas*. A interlaminação pode ser de acôrdo com uma seqüência regular – tantas camadas de uma espécie, tantas de outra – ou pode ser completamente casual. Os minerais cloríticos podem ser considerados estruturas de camadas mistas com uma alternação regular de camadas de mica e camadas de brucita, e algumas ilitas são uma estrutura de camadas mistas de mica e montmorilonita.

Finalmente, devemos mencionar as argilas que apresentam aparência amorfa, mesmo quando examinadas com o raio X, argilas essas que recebem o nome geral de *alofanas*. Mesmo nestas argilas existe, provàvelmente, alguma ordenação de Al e O em modelos octaédricos e de Si e O em modelos tetraédricos, mas as unidades são tão pequenas e tão mal orientadas com relação de uma para outra que não se pode obter reflexões de raios X.

7-3. RELAÇÕES ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES

Ao discutir as propriedades coloidais das argilas, no último Capítulo, e detalhes de estrutura, neste, tivemos ocasião de assinalar alguns dos principais efeitos da estrutura cristalina nas propriedades megascópicas. Basta, então, resumir as discussões precedentes.

As propriedades das argilas, em geral, dependem da pequena dimensão de seus grãos. Na maioria das amostras de argila, as partículas têm dimensões, total ou parcialmente, dentro da gama coloidal, o que significa que elas permanecem em suspensão na água por períodos relativamente longos, que elas podem ser floculadas por eletrólitos, que elas podem adsorver íons da solução, e que os íons adsorvidos pode ser substituídos por outros, quando a concentração da solução se modifica. Também, por causa da sua pequena dimensão, as partículas argilosas têm a capacidade de adsorver água e materiais orgânicos, tornando-se assim plásticas, o que significa, em outras palavras, que permanecem coerentes e capazes de serem moldadas quando úmidas. Estas propriedades, embora inerentes até um certo grau a tôdas as argilas, diferem profundamente de um mineral argiloso para outro.

Os minerais do grupo caulinítico apresentam menor capacidade de adsorver íons e água do que outras argilas porque as camadas na estrutura são mantidas coesas pela posição de $O^{=}$ e OH^- e por existir pouca possibilidade de substituição de Al^{3+} e Si^{4+} por outros catíons. A montmorilonita, cujas camadas são mais fàcilmente separáveis e apresentam alto teor de substituições, contém muitos íons adsorvidos e tem alta capacidade de adsorção de água. Conseqüentemente, a montmorilonita é muito mais plástica do que a caulinita; sua plasticidade depende, até certo grau, do tipo de íons adsorvidos, sendo maior para as montmorilonitas de sódio e de hidrogênio do que para as de cálcio. O extenso uso das argilas montmoriloníticas em lamas de perfuração e em filtros para a remoção de íons indesejáveis e pigmentos orgânicos da água e de outros líquidos depende essencialmente de sua capacidade de adsorção. As argilas ilíticas e cloríticas, cujas camadas estruturais estão parcialmente seguras por catíons não-intercambiáveis, apresentam plasticidade e capacidade de troca iônica intermediárias. A vermicolite pode ter uma capacidade de adsorção de íons tão grande como a montmorilonita, mas sua capacidade de inchar devido à adsorção de água é muito mais limitada.

A maioria das argilas na natureza são misturas de dois ou mais minerais argilosos e suas propriedades são, conseqüentemente, intermediárias entre os extremos. No entanto, é surpreendente como as propriedades de uma determinada argila podem ser influenciadas por um componente menor; particularmente, uma pequena porcentagem de montmorilonita numa argila pode modificar radicalmente sua plasticidade. Esta capacidade de certas argilas em modificar as propriedades das misturas torna difícil prever o comportamento de uma determinada amostra apenas pelo exame de sua composição. A maioria dos nossos conhecimentos sôbre o comportamento das argilas,

principalmente misturas de diversos minerais argilosos, permanecem empíricos. As propriedades mais óbvias podem ser correlacionadas às estruturas cristalinas, mas uma correlação mais minuciosa não foi ainda possível de ser conseguida.

7-4. FORMAÇÃO DOS MINERAIS ARGILOSOS

Os minerais argilosos são formados por alterações de silicatos de alumínio, seja por climatização, seja por processos hidrotérmicos de baixas temperaturas. Isto é óbvio a partir das relações geológicas, mas os pormenores do processo de alteração permanecem obscuros. Como a estrutura encadeada de um anfibólio ou a estrutura tridimensional de um feldspato converte-se nas lâminas hexagonais de um mineral argiloso? É uma modificação progressiva da estrutura preexistente ou será que os grupos hidratados Al – O e Si – O separam-se da estrutura e depois recombinam em argilas? Se a segunda alternativa é possível, podem as argilas se precipitar de uma solução — digamos por reação entre sílica dissolvida e alumina coloidal nos lagos ou no mar? Estas são algumas das maiores incógnitas sôbre os minerais argilosos que ainda permanecem por responder.

Uma abordagem óbvia destas questões é através de experiências de laboratório. Como freqüentemente acontece na geoquímica, experiências executadas a baixas temperaturas sob condições tão semelhantes quanto possíveis às da natureza fornecem resultados insatisfatórios, pois as reações são muito lentas. Reações semelhantes às da climatização podem ser feitas no laboratório a altas temperaturas, mas resultados obtidos a altas temperaturas são sempre algo suspeitos, pois o caráter de uma reação pode ser modificado se a temperatura sofrer uma alteração de algumas centenas de graus. O melhor que podemos fazer é combinar os resultados obtidos a altas temperaturas com os obtidos a baixas temperaturas, utilizando ainda os fatos obtidos de observações geológicas como uma verificação do resultado extrapolado.

Experiências qualitativas a altas temperaturas demonstraram há muito tempo que feldspato fechado em recipientes com água e aquecido a temperatura de algumas centenas de graus formará mica e vários minerais argilosos. A natureza do produto depende da temperatura, da quantidade de água e da presença de outros aditivos tais como HCl e cloretos ou óxidos metálicos. A caulinita se formará a temperaturas abaixo de 350°C, com ou sem HCl, desde que os compostos metálicos estejam ausentes ou seu teor seja muito baixo; a muscovita aparecerá a altas temperaturas e altas proporções de KCl sôbre HCl; a montmorilonita é favorecida por óxidos ou cloretos de sódio e dos metais alcalino-terrosos. Pode se produzir muscovita e argilas também sob condições semelhantes se usarmos óxidos em lugar de feldspato como ponto de partida. Êstes resultados confirmam, de maneira geral, o que poderia ser esperado da estrutura e da composição dos filosilicatos.

Recentemente, foram obtidos refinamentos dêstes dados qualitativos pelas experiências executadas por Hemley e seus colegas (1964). Em lugar de determinar a pressão do vapor d'água pela quantidade de H_2O inicialmente introduzida no recipiente fechado, êstes pesquisadores ligaram o interior do recipiente a uma fonte externa de vapor d'água, o que permitiu um perfeito contrôle da pressão durante todo o decorrer da experiência. As quantidades de HCl e de sais de metais alcalinos foram sistemàticamente modificadas e a natureza dos produtos foi modificada em diversas temperaturas. Como exemplo, a Fig. 7-6 mostra os produtos obtidos a partir do sistema

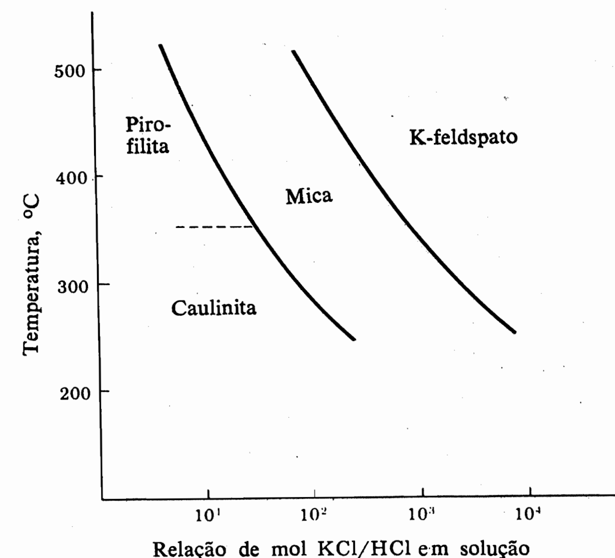
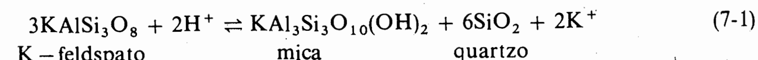
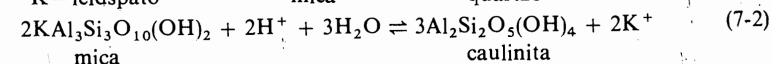


FIG. 7-6. *Curvas de reação do sistema K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O. Pressão total (principalmente vapor d'água) 15.000 psi (aproximadamente 1.000 atm). Quartzo presente na mistura em reação. A linha tracejada indica a temperatura determinada experimentalmente (mas, provàvelmente, não a temperatura de equilíbrio) da decomposição de caulinita em pirofilita numa solução de KCl 0,5m. A linha cheia superior indica o equilíbrio entre feldspato e mica (Eq. 7-1); a linha cheia inferior indica o equilíbrio entre mica e caulinita (Eq. 7-2), em sua parte inferior, e o equilíbrio entre mica e pirofilita em sua parte superior. Fonte: Hemley e Jones, 1964, p. 548.*

$K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ a uma pressão de vapor de 1000 atm. Os dois principais equilíbrios neste sistema são



$$\underset{\text{K-feldspato}}{3KAlSi_3O_8} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{mica}}{KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + \underset{\text{quartzo}}{6SiO_2} + 2K^+ \qquad (7\text{-}1)$$



$$\underset{\text{mica}}{2KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2} + 2H^+ + 3H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{caulinita}}{3Al_2Si_2O_5(OH)_4} + 2K^+ \qquad (7\text{-}2)$$

As equações mostram que o equilíbrio em ambas as reações depende da relação $(K^+)/(H^+)$. Dos dados experimentais apresentados na Fig. 7-6, vê-se que a relação de equilíbrio a uma dada temperatura é mais alta para a primeira reação do que para a segunda, e que para ambas as reações a relação aumenta com a diminuição da temperatura. Apresentam resultados experimentais semelhantes os sistemas em que aparecem sódio e cálcio em lugar de potássio, à exceção da mica, que tem um menor campo de estabilidade; além disso, há o aparecimento de montmorilonita junto com a caulinita nas partes do diagrama onde as relações de íon metal para íon hidrogênio são altas. Os resultados concordam com trabalhos anteriormente apresentados, mas

são mais úteis, pois as condições de formação dos minerais argilosos foram definidos mais exatamente e numa gama mais ampla de variação das variáveis mais importantes.

Experiências semelhantes realizadas a baixas temperaturas dão resultados exasperantes. Se colocarmos feldspato na água e agitarmos a mistura, uma pequena parte se dissolverá, mas não se poderá perceber a formação de minerais argilosos. O material dissolvido consistirá em pequenas quantidades de K^+, alumina e sílica, em proporções diferentes das encontradas no mineral; a proporção de K^+ para Al e Si será muito maior na solução. Se continuarmos a agitação por um certo período, a velocidade de dissolução tornar-se-á progressivamente mais lenta. Êsses fatos indicam que os grãos de feldspato recebem uma capa protetora de alumina-silicato parcialmente decomposta que impede a continuidade da reação. Experiências a baixa temperatura de sentido oposto, na tentativa de produzir minerais argilosos misturando sílica e alumina coloidais ou em solução, têm produzido resultados mais encorajadores nos últimos anos. Ficou bem estabelecido que se pode obter uma formação lenta de montmorilonita e clorita pela mistura de soluções muito diluídas ou suspensões coloidais dos óxidos constituintes a pH entre 8 e 9, mas, no que se refere à caulinita, os resultados são ainda duvidosos (De Kimpe e outros, 1964).

Se supusermos que os resultados obtidos a altas temperaturas são semelhantes aos resultados que poderiam ser obtidos a baixas temperaturas prolongando as experiências por períodos geológicos — em outras palavras, se assumirmos que as Eqs. (7-1) e (7-2) poderiam aproximar-se do equilíbrio em baixas temperaturas —, seria interessante especular se as relações de equilíbrio $(K^+)/(H^+)$ poderiam ser estimadas extrapolando as curvas da Fig. 7-6. A extrapolação é tão grosseira que as relações não podem ser estimadas com precisão, mas talvez seja significativo que os valôres estimados estejam dentro da faixa das relações medidas de $(K^+)/(H^+)$ nas águas de solo e superficiais que estiveram em contato por muito tempo com rochas contendo feldspato. É razoável perguntarmo-nos se a existência ou não-existência do equilíbrio tem muita importância ao lidarmos com reações tão lentas que o equilíbrio não pudesse ser alcançado mesmo em períodos geológicos.

Resumindo os dados disponíveis no presente, concluímos que os minerais argilosos formam-se a partir de alumino-silicatos pela ação da água a temperaturas de até algumas centenas de graus, em reações cujo mecanismo permanece obscuro e que, a temperaturas ambientes, são extremamente lentos. Os minerais argilosos também podem se formar em reações lentas a partir de seus óxidos constituintes ou de suas soluções, sob condições que podem ser exatamente especificadas só em altas temperaturas. Estas conclusões não respondem às perguntas levantadas no comêço da seção, isto é, se os minerais argilosos se formam a temperaturas ambientes diretamente dos minerais alumino-silicosos ou se êstes minerais devem dissolver-se inicialmente em sílica e alumina livres que depois combinam para formar argilas. Pode-se citar provas geológicas tanto em favor de uma como de outra hipótese; o fato de que o alumínio e o silício se dissolvem separadamente durante experiências executadas em baixas temperaturas favore a segunda hipótese. Voltaremos a êste problema na seção seguinte quando discutirmos as lateritas.

A indicação obtida de trabalhos experimentais, de que as soluções ácidas favorecem a formação de caulinita e as básicas a formação de montmorilonita, tanto a altas quanto a baixas temperaturas, é parcialmente confirmada pelos dados de ocorrência geológica dos dois minerais. A caulinita é habitualmente a argila principal dos solos de climas úmidos em taludes bem drenados, onde uma vegetação abundante torna as soluções do solo ácidas e onde os cations são eficientemente removidos; a montmorilonita é característica de solos de climas menos úmidos, onde as soluções do solo são ligeiramente alcalinas e a remoção de cations dá-se mais lentamente. Estas generalizações parecem plausíveis, mas são postas em dúvida por alguns geólogos que argumentam que os minerais argilosos de uma determinada área são freqüentemente, em grande parte, provindos de sedimentos anteriores e não formados no local.

O efeito dos íons K^+ de favorecer a produção de ilita é comprovado pela observação de que êste material é abundante em solos nos quais fertilizantes de potassa foram utilizados por muito tempo, e por experiências nas quais a montmorilonita é parcialmente convertida em ilita por fervura numa solução de KCl e KOH. Como se poderia esperar, a ilita é também o mineral argiloso mais comum nos solos alcalinos das áreas desérticas e em solos formados de rochas ígneas particularmente ricas em potássio.

7-5. ESTABILIDADE DOS MINERAIS ARGILOSOS

Diz-se freqüentemente que as argilas são os produtos estáveis da climatização — os minerais que representam a consecução final do equilíbrio pelos constituintes das rochas silicosas, sob condições normais na superfície da Terra. Esta afirmação tem algum valor como uma vaga generalização, mas a multiplicidade dos minerais argilosos cria uma nova questão: os diferentes minerais argilosos representam um ajustamento a ambientes de climatização ligeiramente diferentes ou serão alguns dos minerais de formas intermediárias metastáveis formados no decorrer da climatização, mas finalmente convertidos em outros? Não é possível obter, no presente, uma resposta completa para esta pergunta.

Ambiente de Formação vs. Ambiente de Deposição

Das discussões da última seção, parece razoável supor que a caulinita seja o produto final da climatização sob condições de soluções ácidas de solo e boa drenagem, num clima temperado; que a montmorilonita seja o produto final onde as soluções são alcalinas, e que a ilita seja o mineral argiloso estável onde exista abundância de K^+. Podemos supor que as argilas formadas num certo ambiente mudariam lentamente de caráter se o ambiente mudasse. Em outras palavras, os minerais argilosos podem ser característicos de determinados ambientes de climatização e um estudo das argilas tornaria possível a reconstrução do ambiente onde elas se formaram ou foram finalmente depositadas. É uma hipótese atraente, mas não existe prova convincente que a corrobore. Foi demonstrado experimentalmente que um mineral argiloso pode ser modificado num outro a temperaturas ambientes, exceto a modificação de montmorilonita em ilita, mencionada acima. A evidência tirada das observações é ambígua, pois os minerais argilosos, em alguns lugares, parecem confirmar esta hipótese e, em outros, contradizê-la. Uma dificuldade que aparece ao se tentar obter evidências a partir de observações é que os minerais argilosos de um determinado solo podem não ser de formação local, mas podem ser provenientes da climatização de rochas ou podem ter sido transportados de outro lugar.

Estudos recentes indicam que os minerais argilosos, uma vez formados, não mudam fàcilmente de caráter, mas persistem em sua forma original por períodos pelo menos tão longos como as eras geológicas, mesmo quando o ambiente é alterado. Frye e outros (1963) demonstraram, por exemplo, que as camadas glaciais encontradas no Estado de Illinois podem ser identificadas nos minerais argilosos que ela contém; as dos lóbulos de gêlo ocidentais contendo muita montmorilonita proveniente de

rochas cretáceas, e as dos orientais contendo principalmente ilita proveniente de rochas paleozóicas sôbre as quais as geleiras deslizaram. Isto sugere que os minerais argilosos conservam uma característica do ambiente do qual êles provieram, no lugar do ambiente no qual êles finalmente se depositaram. O argumento não está ainda estabelecido, mas devem-se aguardar dados de observações adicionais.

Minerais Argilosos em Sedimentos Marinhos

O mineral argiloso mais comum em sedimentos marinhos é a ilita, o que sugere que a montmorilonita é convertida em ilita através de uma lenta reação com o K^+, abundante na água do mar; uma conclusão razoável com base na evidência citada anteriormente. Por outro lado, alguns sedimentos marinhos consistem, em grande parte, de montmorilonita, particularmente os bentonites, os quais são encontrados em rochas tão antigas quanto as do Ordovican. Muitos bentonites, pela sua textura indicam que são resultantes de alterações de cinzas vulcânicas e pode ser que todos êles foram assim formados; mas parece haver pouca justificação para assumir que a montmorilonita formada a partir de cinzas vulcânicas não reaja com o K^+ da água do mar tão fàcilmente quanto outras montmorilonitas. Alguns sedimentos marinhos, antigos e recentes, têm a caulinita como o mineral argiloso predominante; esta observação fornece evidência contrária à transformação dêste mineral tanto em ilita como em montmorilonita, mesmo após um longo contato com ambiente alcalino. Fatos dêste tipo ilustram a dificuldade de tentar extrair, com base nas informações atuais, conclusões seguras da história de um segmento a partir da natureza de seus minerais argilosos.

Lateritas

Uma outra questão sôbre a estabilidade dos minerais argilosos surge dos dados sôbre a composição dos solos tropicais. Os solos das regiões tropicais apresentam grande variedade mas, em alguns lugares êles contêm sòmente pequenas quantidades de minerais argilosos, sendo seus constituintes inorgânicos principalmente óxido férrico e óxido de alumínio. Tais solos são chamados *lateritas* — lateritas ferruginosas se há predominância de ferro, e lateritas aluminosas, ou *bauxitas*, se o alumínio predomina. Mineralògicamente, êstes solos consistem de várias misturas de hematita, geothita, gibsita, boemita e, mais raramente, diásporo. As lateritas ferruginosas, como se poderia esperar, são freqüentemente espêssas e notáveis sempre que as rochas de base são variedades ricas em ferro, tais como bassalto ou serpentina, enquanto que a bauxita está bem desenvolvida sôbre rochas ricas em alumínio, tais como sienito ou sienito nefelínico. Os solos lateríticos não se limitam apenas a tipos particulares de material de proveniência; encontraram-se lateritos ferruginosos em áreas sob as quais existe uma grande variedade de rochas, mesmo as pobres em ferro, como o granito; encontraram-se também bauxitas como produtos aparentes de climatização do calcário e de muitos tipo de rochas vulcânicas. Evidentemente, a climatização em certas partes da zona tropical conduz à remoção do solo não sòmente dos cations mas também da sílica, independentemente da composição da rocha original. Significará isto que nos climas quentes os minerais argilosos não são estáveis, decompondo-se em sílica e alumina?

Esta questão, o mecanismo da origem das lateritas, tem sido longamente discutida por geólogos. Certamente a lixiviação faz parte do processo pois as lateritas e bauxitas se desenvolvem melhor onde os solos estão bem drenados e onde há forte precipitação pluviométrica, pelo menos parte do ano. Para além disto, as provas geológicas são contraditórias e os dados químicos são incompletos, de maneira que é muito grande o campo para especulações. Alguns geologistas supõem que nos trópicos existam processos especiais de climatização. Por exemplo, a sílica foi considerada como sendo mais solúvel porque as soluções de solos nos trópicos são menos ácidas do que as dos climas mais temperados; foi provado que essa suposição é errada, por meio de medições que indicam que a sílica não é mais solúvel em soluções quase neutras do que em soluções ácidas (Fig. 6-3). Supôs-se também que a sílica pode ser mais fàcilmente transportada nos trópicos, uma vez que a matéria orgânica é abundante e pode servir de colóide protetor; para esta suposição não existe corroboração nem experimental nem observacional. Considerou-se que certas espécies de vegetação e de bactérias servem de auxiliares na climatização tropical, mas também para esta hipótese não existem provas. A hipótese mais razoável é a de que a climatização tropical não difere essencialmente da climatização das regiões temperadas, mas ela é mais completa, Em outras palavras, os minerais argilosos não são verdadeiramente produtos finais de climatização, mas são substâncias metastáveis formadas como substâncias intermediárias durante a lenta decomposição dos minerais alumino-silicosos em seus óxidos componentes. Tôdas as reações de climatização se processam mais ràpidamente nos trópicos devido à temperatura mais alta e, nas áreas onde as condições de precipitação pluviométrica e de topografia são particularmente favoráveis para uma lixiviação completa, as reações podem ultrapassar o estágio do mineral argiloso. Encontram-se provas de campo para esta hipótese no fato de que só os argilosos normais são encontrados nos trópicos, nos pontos em que a lixiviação não é completa. A evidência experimental é fornecida pela observação de que o feldspato agitado na água produz sílica e pequenas quantidades de alumina sob forma de substâncias separadas em solução.

O problema das lateritas não é totalmente resolvido por esta hipótese em todos os seus detalhes. Um pormenor interessante, por exemplo, refere-se ao mecanismo através do qual se formam os óxidos de alumínio; será que os minerais argilosos se formam primeiramente e depois se decompõem em seus óxidos, ou será que a alumina e a sílica se formam diretamente a partir dos minerais originais, como acontece nas experiências de laboratório? Se a segunda alternativa é correta, será lícito concluir que os minerais argilosos encontrados em muitos solos tropicais resultam de uma recombinação da alumina e sílica liberadas? As observações de campo efetuadas sôbre as lateritas sugerem que a reação pode seguir por qualquer um dos dois caminhos, pois em alguns lugares encontramos a caulinita perto de rochas novas e a bauxita mais afastada, enquanto que em outros lugares sucede o oposto. Ainda mais, o íntimo contato entre os três materiais, freqüentemente observado, sugere a existência de um equilíbrio entre as reações. Pode ser, então, que o feldspato se decomponha em argila ou, diretamente, em óxidos, e que a argila se decomponha em óxidos, ou seja formada por êles, dependendo de pequenas mudanças em certas condições, tais como temperatura, pH e concentração de sílica na solução do solo. Não existem, por enquanto, dados experimentais adequados para verificar estas especulações.

Estabilidade Térmica

A estabilidade dos minerais argilosos em relação a mudanças de temperatura não é muito grande, como mostram as experiências de Hemley (Sec. 7-4) e pelas obser-

vações de que, mesmo nos estágios iniciais do metamorfismo, a muscovita ocorre como uma alteração da caulinita, montmorilonita ou ilita originais. De acôrdo com as estimativas das temperaturas de metamorfismo, esta reação deve se dar na natureza a uma temperatura não muito superior à de ebulição da água, embora sejam necessárias temperaturas mais altas para que ela se realize com certa velocidade no laboratório. Trabalhos recentes sugerem que a muscovita, sob forma de minúsculos flocos, ou como camadas numa estrutura argilosa de camada mista, pode se formar vagarosamente em solos e xistos, mesmo a temperaturas ambientes.

RESUMO. A climatização de um mineral alumino-silicoso é uma reação de hidrólise lenta e complicada, na qual o efeito final é a remoção dos catíons e de parte da sílica em solução, enquanto que o alumínio e o resto da sílica permanecem sob forma de mineral argiloso. A natureza do mineral argiloso, originalmente formado, depende, provàvelmente, do ambiente de climatização, sendo a caulinita favorecida por soluções ácidas e boa drenagem, a montmorilonita, por soluções alcalinas contendo Ca^{++}, Mg^{++} e Fe^{++}, e a ilita, por uma abundância de K^{+}. Em algumas partes dos trópicos, a climatização produz uma remoção mais completa da sílica, deixando óxidos hidratados de ferro e alumínio como os principais resíduos inorgânicos do solo. Argilas de qualquer espécie levadas para o mar floculam em contato com os eletrólitos da água marinha, tornando-se parte dos sedimentos, enquanto que parte da montmorilonita, adsorvendo irreversìvelmente K^{+}, transforma-se em ilita. Durante os primeiros estágios do metamorfismo, a maioria dos minerais argilosos são convertidos em muscovita. Os principais problemas ainda não resolvidos nesta série de eventos são: (1) Qual é o mecanismo de formação do mineral argiloso durante a hidrólise? (2) Existirá uma diferença real de estabilidade com relação à decomposição em alumina e sílica entre os climas tropicais e temperados, ou será que os minerais argilosos simplesmente se decompõem mais rápido nos trópicos devido às temperaturas mais altas? (3) Quão estáveis são os minerais argilosos em relação às transformações de um em outro, nas condições de superfície? (4) É possível a formação de minerais argilosos a temperaturas ambientes por uma reação lenta entre Al e Si dissolvidos, ou entre alumina e sílica coloidais? (5) Quais são as condições de formação das argilas menos comuns, particularmente haloisita, anauxita e o grupo paligorsquítico?

7-6. FORMAÇÃO DOS SOLOS

Os solos apareceram destacadamente nas discussões precedentes pela óbvia razão de que a maioria dos solos contém minerais argilosos como seus principais constituintes. No decorrer dêste capítulo, os solos serão o foco de nossa atenção.

Os restos, parcialmente decompostos, da climatização das rochas estão sujeitos a um ataque contínuo pela atmosfera e pela água de chuva que os atravessam. O movimento da água faz que o material dissolvido e as partículas coloidais sejam carregadas de uma camada para outra. A vegetação também desempenha um papel, principalmente ao se decompor, fornecendo ácidos à água; parte da matéria orgânica também pode ser transportada pela água e adsorvida pelas argilas, modificando assim suas propriedades. As bactérias ajudam a decomposição da matéria orgânica e também, muito provàvelmente, servem de catalisadores para as reações inorgânicas, principalmente na oxidação do ferro e do manganês. O resultado dêsse complexo de reações é o material chamado solo. A formação do solo não é claramente distinguível da climatização, podendo ser considerada como último estágio do processo de climatização.

O aspecto essencial da formação de solos é o transporte de material de um nível de restos climatizados para outro. Isto provoca a formação de camadas de composição distinta, chamadas *horizontes*, e a seqüência vertical de horizontes desde a superfície até a rocha é chamada de *perfil do solo*. Os horizontes são designados por letras: o horizonte mais elevado, ou horizonte A, é a camada do solo da qual a água, em seu movimento para baixo, removeu a maior parte dos materiais solúveis; o horizonte B é a camada intermediária na qual foi depositada parte do material solúvel e coloidal, e o horizonte C é a zona dos restos fragmentados, mas ainda em grande parte inalterados, que se estende até o leito rochoso. Cada horizonte pode, por sua vez, ser subdividido, adicionando-se números às letras; assim, A_1 indica a camada superior do horizonte A contendo grande quantidade de vegetais em decomposição. Alguns solos têm perfis bem definidos (significando considerável transposição de material do horizonte A para o B, de forma que os horizontes são claramente distinguíveis um do outro), e outros apenas sugerem uma formação de perfis.

A extensão do desenvolvimento dos perfis depende de um certo número de variáveis óbvias. Uma é a espécie do leito rochoso: evidentemente, os horizontes serão mais nìtidamente distinguíveis em solos formados sôbre granito ou basalto do que sôbre um leito de argila caulinítica ou arenito de quartzo, pois, nos últimos casos, as soluções de solo não encontrarão muito material que possa ser levado de um horizonte para outro. Uma segunda variável é o clima, principalmente intensidade de precipitação pluviométrica: a quantidade de material transportado, em igualdade com as demais condições, será maior onde houver mais chuvas, e a quantidade de água de solo também será maior. A topografia é um terceiro fator, pois, em taludes inclinados, o solo é levado embora antes que os horizontes A e B possam ser nìtidamente diferenciados, e, em terrenos pantanosos, o movimento da água é tão pouco significativo que não pode haver muita transposição vertical. Outros possíveis fatôres seriam a distribuição das chuvas pelas estações do ano, a duração do período de congelamento, temperatura média e fontes locais de soluções anormalmente ácidas ou básicas.

As observações indicam que solos desenvolvidos sob condições favoráveis — em declives suaves, com drenagem adequada, em regiões onde o clima tem permanecido constante poı muito tempo — adquirem características que dependem principalmente do clima. A natureza do leito rochoso tem pouca influência sôbre o tipo de solo finalmente formado (exceto para rochas de composições extremas, tais como rochas ultramáficas ou leitos salinos). Nos estágios iniciais da climatização, é evidente que solos formados a partir de um granito, de uma andesita, ou de um gabro serão muito diferentes entre si, mas, com o passar do tempo, suas características convergem para um tipo de solo determinado pelo clima. Uma vez desenvolvido o perfil, e estando o solo já ajustado ao clima, êle deveria permanecer indefinidamente estável. A lenta erosão da superfície será compensada por uma climatização progressiva do leito rochoso sôbre o qual o solo se encontra e o perfil se deslocará gradualmente para baixo, mantendo, porém, as características de seus diversos horizontes. Êste tipo de solo é descrito como solo *zonal*, significando que êle é típico de uma determinada zona climática; poderá também ser chamado de solo *maduro*, indicando com isso ter passado por uma série de estágios de desenvolvimento e atingido uma fase em que não há mais mudanças. Em contraste, os solos encontrados em declives abruptos ou solos em áreas de recentes movimentos orogênicos, onde a natureza do leito ainda tem influência marcante no caráter do solo, são chamados de solos *azonais* ou *imaturos*. Não se sabe quantos anos são necessários

para converter um solo imaturo num solo maduro. Sem dúvida, êste período de tempo varia de uma espécie de leito para outro e de uma região climática para outra; são certamente, pelo menos, centenas de anos e, freqüentemente, milhares de anos.

O conceito de maturidade no desenvolvimento dos solos é bastante vago. O têrmo "zonal" é algo mais objetivo e tem aparecido com maior freqüência na literatura recente. Mesmo êste têrmo tem sofrido objeções sérias, uma vez que os solos quase nunca perdem totalmente as características oriundas do seu material de origem. Para nossas finalidades, as discussões sôbre terminologia apresentam pouco interêsse. Basta reconhecermos que o clima é uma influência predominante na formação dos solos e que os solos de áreas estáveis e bem drenadas apresentam características que podem ser mais corretamente previstas a partir de dados climáticos do que a partir da petrografia do leito.

7-7. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

Os solos apresentam um problema particularmente espinhoso quanto à sua classificação. Êles diferem de muitas maneiras: granulometria, composição, plasticidade, manuseabilidade, resistência mecânica, côr, fertilidade, permeabilidade, material de origem, grau de maturidade e natureza do perfil. Quais, entre estas, são as características mais importantes? Aquelas sôbre as quais se deveria basear uma classificação prática? Òbviamente, há campo para diversas classificações, uma para fins de engenharia do solo, outra para fins agrícolas, outra para geólogos interessados na gênese dos solos e assim por diante. Mas o problema geral de classificação não nos preocupa; limitar-nos-emos a uma divisão que tenha maior significado do ponto de vista geoquímico. Esta é a classificação baseada principalmente nos fatôres climáticos do desenvolvimento do solo.

A divisão mais importante é entre solos de regiões úmidas e solos de regiões áridas. Os exemplos típicos da primeira são caracterizados por uma concentração de óxido de ferro e silicatos de alumínio no horizonte B e êstes solos são freqüentemente chamados de *pedalféricos*, sendo essa palavra um híbrido da raiz grega que significa solo e as expressões latinas dos dois elementos. Os solos das regiões áridas apresentam concentrações de sais de cálcio e são chamados *pedocálicos*. Os solos pedalféricos são, por sua vez, subdivididos de acôrdo com a temperatura, e os pedocálicos de acôrdo com o grau de aridez, como mostra a Tabela 7-1. A linha divisória entre solos úmidos e áridos é normalmente estabelecida a uma precipitação pluviométrica de 25 polegadas (635 mm) por ano, o que, nos Estados Unidos, coincide aproximadamente com uma linha norte-sul ao longo do rio Mississipi.

Os mais comuns entre os solos zonais úmidos são os podzoles e seus correlatos, solos típicos das partes úmidas das zonas temperadas. Em seu sentido mais estrito, a palavra *podzol* significa solos florestais na parte norte das zonas temperadas. A abundante vegetação torna a água do solo ácida, com valôres de pH entre 4,0 e 4,5 na parte argilosa, e cêrca de 3,5 no húmus. Esta água ácida causa uma lixiviação eficaz dos íons alcalinos e alcalino-terrosos do horizonte A e é suficientemente agressiva para remover também grande parte do ferro e do alumínio. O horizonte A é deixado rico em sílica e branco-acinzentado em sua côr; a palavra "podzol", que em russo significa "sob a cinza", vem da côr clara da camada superior. Os íons dos álcalis e dos alcalino-terrosos são completamente removidos pela solução, mas o ferro e o alumínio levados para baixo do horizonte A são depositados no horizonte B sob forma de hidratos de óxido de ferro e partículas argilosas coloidais, presumìvelmente, devido a um ligeiro

aumento do pH. O horizonte B resultante, rico em ferro e argila, é o "panelão argiloso" típico dêsses solos. O papel desempenhado pela matéria orgânica neste processo não está bem determinado, mas, provàvelmente, o material orgânico sirva de colóide protetor no transporte dos óxidos e argilas em sua migração descendente. A argila nos podzóis é tìpicamente caulinita, como se poderia esperar devido ao ambiente ácido e ao empobrecimento em cal e magnésia.

TABELA 7-1 *Classificação climática dos solos*

Solos pedalféricos (precipitação média maior do que 635mm/ano)
- Laterita (trópicos)
- Podzol (zona temperada)
- Tundra (zona ártica)

Solos pedocálicos (precipitação média menor do que 635 mm/ano)
- Tchernoziem (precipitação de 300-630 mm/ano, frio)
- Castanho-marron (precipitação de 250-380 mm/ano, quente)
- Desérticos e salinos (precipitação menor do que 250 mm/ano, quente)

Os solos nos quais a lixiviação é menos completa e nos quais o ferro e o alumínio estão menos concentrados no horizonte B são chamados de solos "podzólicos". Êles são característicos da parte central das zonas temperadas, por exemplo, a parte leste dos Estados Unidos ao norte de Tennessee e das Carolinas.

Ao norte das áreas florestais de podzol encontram-se as planícies não arborizadas do Ártico, a tundra, que dá seu nome aos solos típicos das regiões frias e úmidas. Tais solos contêm grande quantidade de matéria orgânica porque o clima frio retarda a decomposição. Em geral, o seu solo está perpètuamente congelado e a superfície do solo também está, durante a maior parte do ano; isto significa que o solo está encharcado e mal drenado, havendo pouca possibilidade de desenvolvimento do perfil.

No outro extremo das temperaturas, nos trópicos úmidos, há uma formação de um tipo completamente diferente de solo. É o solo vermelho chamado laterita, que foi exaustivamente discutido na seção anterior. Quìmicamente, suas principais características são um enriquecimento de óxidos de alumínio e de ferro através de todo o perfil, um empobrecimento em sílica e a remoção da maioria dos íons alcalinos e alcalino-terrosos. O processo é, provàvelmente, semelhante ao da podzolização, mas é mais completo, pois a climatização é mais rápida e mais intensa. Lembramos, das discussões anteriores, que as lateritas não são os únicos solos tropicais, existindo solos contendo caulinita em muitas áreas.

Os solos das áreas úmidas próximos das bordas dos trópicos contêm, normalmente, minerais argilosos misturados com os óxidos de alumínio e ferro, e são chamados de "solos lateríticos" para distingui-los das lateritas típicas. Tais solos retêm suficiente óxido de ferro distribuído através do perfil a fim de lhes dar uma coloração vermelha, vermelho-marrom e amarelo-marrom; as famosas terras vermelhas da Geórgia e das Carolinas são um bom exemplo. Mais ao norte, os solos lateríticos e os podzolíticos encontram-se entrelaçados.

Os solos arídicos zonais, ao contrário dos solos úmidos, são caracterizados por concentrações de sais de cálcio em alguma parte do perfil. A razão é simplesmente

que a água das chuvas só em raras ocasiões é suficientemente abundante para encharcar por completo o solo e dirigir-se aos canais de drenagem; na maioria das vêzes, ela apenas embebe o solo e depois volta à superfície por ação capilar. Isto significa que apenas os constituintes mais solúveis do solo podem ser lixiviados, em particular os compostos de sódio, potássio e magnésio, e o cálcio é deixado atrás para formar sais quando a água sobe por ação capilar e evapora-se. O carbonato de cálcio é a deposição mais comum, mas o gêsso pode acompanhá-lo ou substituí-lo em certos locais. Nas áreas onde a precipitação pluviométrica está logo abaixo do limite de 25 pol., a deposição dêstes sais dá-se bem dentro do horizonte B, a profundidades de alguns pés ou de algumas dezenas de pés. Com o aumento da aridez, o depósito se desloca para mais perto da superfície, tornando-se uma camada melhor definida e formando as bem conhecidas crostas de "caliche", tão comuns na ou perto da superfície dos solos dos estados orientais. A vegetação não é tão abundante nem de decomposição tão rápida como nas regiões mais úmidas, de forma que a água do solo mantém a ligeira alcalinidade adquirida pela hidrólise dos minerais carbonatos e dos silicatos. O mineral argiloso mais comum dos solos áridos, como se poderia esperar, é a montmorilonita; onde há abundância de potássio, a ilita poderá substituí-la.

O tipo de solo arídico ou pedocálico mais conhecido é o tipo característico das áreas próximas ao limite de 25 pol. de precipitação pluviométrica, um solo profundo, de coloração preta conseqüente da abundância de matéria orgânica e apresentando uma zona mal definida de enriquecimento com cal em suas profundezas — o solo chamado *tchernoziem*, ou "terra preta", talvez o melhor solo agrícola por causa do seu conteúdo de matéria orgânica e de catíons não lixiviados. Com o aumento da aridez, o solo torna-se mais fino e mais claro; as variedades são freqüentemente designadas simplesmente pela côr, tais como "castanho" e "vermelho-marrom". Quando a aridez é extrema, o solo poderá reter sais muito solúveis, tais como cloreto de sódio e é, conseqüentemente, descrito como solo "salino" ou "solontchak".

Esta ligeira revisão de um assunto complexo apresenta a habitual desvantagem de um tratamento superficial, pois faz parecer a ciência do solo como sendo mais simples e mais perfeitamente dominada do que ela é na realidade. As bases das diversas classificações dos solos são ainda fortemente debatidas e a química dos solos permanece um intenso campo de pesquisas. Como um estágio da climatização, a formação dos solos engloba processos generalizados cujo desenvolvimento seguimos desde o ataque inicial dos agentes atmosféricos sôbre a rocha original, mas os pormenores ainda estão longe de ser compreendidos. Esta é uma parte da geologia que apresentou rápidos progressos nas últimas décadas e onde se pode esperar um desenvolvimento contínuo.

PROBLEMAS

1. A composição química de uma montmorilonita típica pode ser expressa pela fórmula $(Al, Mg, Fe^{3+}, Zn^{++})_4(Si, Al)_8O_{20}(OH)_4$. Explique minuciosamente o que significa esta fórmula.
2. A montmorilonita difere da caulinita por sua maior plasticidade, sua maior capacidade de adsorver água e sua maior capacidade de troca iônica. Como se correlacionam estas diferenças às diferenças nas estruturas dos dois minerais?
3. Qual seria o mineral argiloso predominante que se poderia esperar encontrar em:
   (*a*) Um solo maduro desenvolvido sôbre calcário no oeste de Iowa?
   (*b*) Um xisto ordoviciano contendo graptolitos?

   (*c*) Um solo florestal nos planaltos laurencianos de Quebec?
   (*d*) Um solo imaturo formado sôbre gabro na Virgínia?
   (*e*) Um solo desenvolvido sôbre araduras em Minnesota?
   (*f*) Um solo desenvolvido sôbre traquita no Colorado?
4. Por que uma classificação dos solos baseada na natureza dos materiais originais não tem muita utilidade prática?
5. Quais são as mais importantes diferenças composicionais e estruturais entre clorita e montmorilonita? Entre ilita e sericita? Entre caulinita e vermiculite?
6. Por que a origem da laterita é um problema geoquímico difícil? Suponhamos que você se disponha a estudar êsse problema: quais seriam os dados experimentais e observacionais que você procuraria obter?
7. O que se entende por uma argila com uma "rêde expandida"? Qual peculiaridade estrutural surge numa rêde expandida?
8. No Probl. 2-9 você calculou a quantidade total de alumínio dissolvido em equilíbrio com $Al(OH)_3$ amorfo, como uma função do pH. Faça os mesmos cálculos para $Fe(OH)_3$ amorfo, estendendo a gama de pH para 2 e para 11. Faça um gráfico dos valores para o total de alumínio e para o total de ferro; isto é mais fàcilmente feito utilizando como ordenadas os logaritmos das concentrações totais dos metais e como abscissas os valôres do pH. Indique sôbre as curvas os pontos que representam 10 ppm, 1 ppm e 0,1 ppm de cada metal. Adicione ao gráfico curvas indicando as solubilidades do quartzo e da sílica amorfa, obtidas da Fig. 6-3, mas com as suas unidades transformadas em concentrações molares. Como seriam alteradas as curvas para o Fe e o Al se o equilíbrio fôsse estabelecido com goetita e boehmita em lugar de ser com hidróxidos amorfos? Onde deveria ser aproximadamente localizada no gráfico uma curva para $Fe(OH)_2$? (Lembrar do Probl. 2-10).
9. Utilize o gráfico do Probl. 8 como base para discussão da mobilidade do ferro, alumínio e silício nos vários tipos de solo.
10. Descreva o que sucede ao K-feldspato de um granito se a rocha é interpenetrada por água quente à pressão de 1.000 atm., sob as duas condições seguintes:
    (*a*) A temperatura permanece constante em tôrno de 200°C e a acidez aumenta gradualmente.
    (*b*) A relação $(K^+)/(H^+)$ permanece constante em tôrno de 100 e a temperatura diminui.
    Qual é a evidência de que mudanças dêste tipo ocorrem na natureza?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

ALEXANDER, L. T. e J. G. CADY, "Genesis and hardening of laterite in soils", U. S. *Dept. Agriculture Soil Conserv. Service Tech. Bull.* 1282, 1962. Descrição minuciosa, análises químicas e mineralógicas, história dos conceitos e sugestões sôbre a origem da laterita.

DE KIMPE, C., M. C. GASTUCHE e G. W. BRINDLEY, "Ionic coordination in aluminosilicic gels in relation to clay-mineral formation", *Am. Mineralogist*, vol. 46, págs. 1370-1381, 1961; "Low temperature synthesis of kaolin minerals", *Am. mineralogist*, vol. 49, págs. 1-16, 1964. Êstes trabalhos resumem e dão referências sôbre a volumosa literatura recente sôbre sínteses de minerais argilosos.

FRYE, J. C., H. D. GLASS, e H. B. WILLMAN, "Mineralogy of glacial tills and their weathering profiles in Illinois", *Illinois Geol. Survey Circ.* 347, 1963. Os minerais argilosos das várias fontes são tão estáveis que êles servem para identificar vegetação proveniente de geleiras que dirigiram-se ao Ilinóis vindas de diferentes direções.

GARRELS, R. M. e C. CHRIST, *Minerals, Solutions, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. O Capítulo 12 dá uma discussão crítica das relações entre minerais argilosos, hidróxidos de alumínio e sílica dissolvida, supondo que o equilíbrio possa ser assumido nos processos de climatização.

GORDON, M., J. I. TRACEY e M. W. ELLIS, "Geology of the Arkansas bauxite region", *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 299, 1959. Além de descrições minuciosas de um famoso depósito de bauxita formado por climatização de sienito durante o eoceno, êste trabalho contém uma revisão da história das investigações sôbre a origem das bauxitas e lateritas.

GRIM, R. E., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1953. Um livro de referências padrão sôbre a composição, a estrutura e as relações genéticas dos minerais argilosos. O Capítulo 13 contém uma boa e sucinta discussão sôbre tipos de solos e formação dos solos.

HELMLEY, J. J. e W. R. JONES, "Chemical aspects of hidrothermal alteration with emphasis ou hidrogen metasomatism", *Econ. Geology*, vol. 59, págs. 538-569, 1964 Revisão de trabalhos experimentais sôbre o sistema K_2O–Na_2O–Al_2O_3–SiO_2–H_2O e aplicações a processos de alteração.

KELLER, W. D., "Diagenesis in clay minerals – a review", *Clays and Clay Minerals, 11th Conf.* págs. 136-157, 1963. Uma boa revisão dos argumentos tendo em vista a estabilidade vérsus a alteração genética dos minerais argilosos.

OSTRAM, M. E. e P. E. POTTER, "A clay mineral sequence at the Mississippian-Pennsylvanian unconformity in the Illinois Basin", *Jour. Geology*, vol. 69, págs. 341-351, 1961. Comparação de minerais argilosos entre um solo pré-pensilvaniano e solos modernos; também uma boa revisão de trabalhos descrevendo alteração diagenética de argilas.

TREWARTHA, G. T., A. H. ROBINSON e E. H. HAMMOND, *Fundamentals of Physical Geografy*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. O Capítulo 18 dá um bom tratamento elementar de processos de formação e classificação de solos.

WARSHAW, C. M. e R. ROY, "Classification and scheme for identification of layer silicates", *Geol. Soc. America Bull*, vol. 72, págs. 1455-1492, 1961. Uma exposição detalhada de conceitos modernos sôbre a classificação de argilas e minerais descritos.

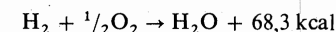
8 energia livre

Neste capítulo nós retornamos a um estudo formal de equilíbrio químico, mas nossa abordagem será sob uma nova orientação. Voltamo-nos agora para a energia desenvolvida e consumida nas reações químicas e para a relação desta energia com o equilíbrio. Êste é um ramo da físico-química denominado termodinâmica; uma matéria fundamental que penetra muito na química moderna. Como um instrumento de previsão, a termodinâmica tem a maior utilidade nos sistemas fechados e cuidadosamente controlados do laboratório de química, mas nós a encontraremos também como um auxiliar para estabelecer limites sôbre o que é possível e o que é impossível nos sistemas mais complexos com os quais um geólogo deve lidar.

A termodinâmica é uma estrutura impressionantemente lógica, construída sôbre alguns postulados fundamentais. A obtenção de suas fórmulas a partir dos postulados básicos não é matemàticamente difícil, mas seria perda de tempo desenvolvê-la neste capítulo. Aqui, limitaremos a discussão à demonstração de que as fórmulas estão numa razoável concordância com a experiência, deixando suas demonstrações para o Apêndice XI.

8-1. VARIAÇÕES DE ENTALPIA

O processo simples e óbvio de medir a energia de uma reação química é colocar os ingredientes num calorímetro e observar a quantidade de energia calorífica absorvida ou liberada quando a reação se desenvolve. Para padronizar os resultados de modo que uma reação possa ser comparada com outra, nós convencionamos que o processo se realiza a temperatura e pressão constantes, ou, pelo menos, que os produtos da reação sejam reconduzidos à temperatura e à pressão iniciais, antes que o calor trocado seja medido. Nestas condições, nós denominamos o calor fornecido ou retirado de *calor de reação*. Êle é medido em calorias, ou em quilocalorias e é freqüentemente escrito como parte da equação



$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O + 68{,}3\ \text{kcal}$$

Isto significa que 68,3 kcal de calor são desenvolvidas por cada mol de H_2O formado, quando a reação é realizada a 25°C e 1 atm de pressão.

Sob um ponto de vista ligeiramente diferente, nós podemos imaginar os reagentes como possuindo uma certa quantidade de energia química e os produtos com uma quantidade diferente. No exemplo citado, o produto H_2O tem menos energia do que a combinação H_2 e O_2, sendo o excesso fornecido sob a forma de calor, quando a reação se desenvolve. Em símbolos, convencionando H para energia, poderíamos escrever

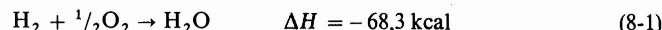
$$H_{produtos} - H_{reagentes} = \Delta H = -68{,}3\ \text{kcal}$$

O símbolo ΔH, lido "delta H", significa a variação de H do sistema quando os reagentes são transformados nos produtos. Neste caso o H do sistema torna-se menor durante a reação, de modo que ΔH tem sinal negativo. O tipo particular de energia representada por H e por ΔH tem o nome de *entalpia*, ou *conteúdo calorífico*; o H refere-se à entalpia dos produtos ou dos reagentes e ΔH é a *variação de entalpia* da reação.

Segue-se que a entalpia absoluta de uma substância ou de uma mistura de substâncias não pode ser medida. A quantidade que nos interessa ao discutir uma reação não é os H individualmente, mas o ΔH, a variação de entalpia. Isto é fàcilmente medido

pelo calor trocado quando a reação se dá a pressão e temperatura constantes e é, òbviamente, o mesmo número que o do calor de reação com o sinal trocado. Êste procedimento estranho — introduzindo quantidades hipotéticas que não podem ser medidas e utilizando sinal negativo para o calor desenvolvido — à primeira vista parece tornar um assunto simples desnecessàriamente complicado, mas nós veremos que êle se encaixa bem dentro de uma maior estrutura lógica.

Escrevemos, então, para a reação hidrogênio-oxigênio



$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H = -68{,}3\ \text{kcal} \qquad (8\text{-}1)$$

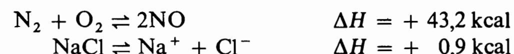
A variação de entalpia é diferente para diferentes temperaturas e pressões, de modo que convencionamos que $-68{,}3$ kcal refere-se à reação quando ela se realiza a 25°C e 1 atm de pressão (ou quando a água resultante é condensada e levada a estas condições). Tôdas as variações de entalpia, menos quando houver especificação em contrário, referem-se a estas mesmas condições. Além disso, ΔH pode ser, òbviamente, medido para uma particular quantidade de substância; em nosso exemplo as $-68{,}3$ kcal são a variação de entalpia quando 1 mol de gás hidrogênio reage com $^1/_2$ mol de oxigênio. Nós poderíamos também escrever



$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad \Delta H = -136{,}6\ \text{kcal}$$

Em outras palavras, um valor específico de ΔH aplica-se sòmente a uma formulação particular da equação química. Se a equação é multiplicada por um número, o ΔH também deve ser multiplicado.

Para tôdas as reações exotérmicas, como a reação hidrogênio-oxigênio, ΔH é negativo. Em reações endotérmicas o ΔH é positivo; por exemplo,



$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO \qquad \Delta H = +43{,}2\ \text{kcal}$$
$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- \qquad \Delta H = +\ 0{,}9\ \text{kcal}$$

Òbviamente, se uma equação é invertida, o sinal do ΔH muda:

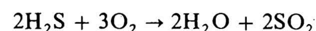


$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 \qquad \Delta H = +136{,}6\ \text{kcal}$$

significando simplesmente que se deve fornecer energia para decompor água em seus elementos.

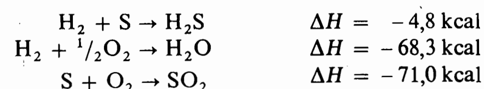
Para qualquer composto, a variação de entalpia existente ao formá-lo a partir de seus elementos é chamada *calor de formação*. Assim, o calor de formação da água é $-68{,}3$ kcal/mol e o do óxido nítrico é $+21{,}6$ kcal/mol. Os calores de formação referem-se sempre a 25°C e 1 atm de pressão e a um único mol do composto, a menos que sejam especificadas condições em contrário. Tais calores de formação foram medidos para muitos compostos simples; os mais úteis na geoquímica estão dados no Apêndice VIII.

A variação de entalpia de qualquer reação pode ser calculada por adição e subtração de calores de formação. Por exemplo, a queima de sulfêto de hidrogênio pode ser escrita



$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2$$

Os calores de formação são

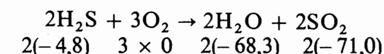


$$H_2 + S \rightarrow H_2S \qquad \Delta H = -4{,}8\ \text{kcal}$$
$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H = -68{,}3\ \text{kcal}$$
$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad \Delta H = -71{,}0\ \text{kcal}$$

Agora, se estas três equações forem multiplicadas por dois, se a segunda e a terceira forem somadas, e se a primeira fôr subtraída desta soma, obteremos a equação original. Conseqüentemente, determinamos ΔH para a reação global pela combinação dos ΔH das reações parciais:

$$\Delta H = (-136{,}6) + (-142{,}0) - (-9{,}6) = -296{,}0\ \text{kcal}$$

Uma formulação mais simples é escrever o calor de formação e o coeficiente abaixo de cada substância na equação:



$$\begin{array}{cccc} 2H_2S & + \ 3O_2 & \rightarrow \ 2H_2O & + \ 2SO_2 \\ 2(-4{,}8) & 3\times 0 & 2(-68{,}3) & 2(-71{,}0) \end{array}$$

Determina-se, então, ΔH somando os valôres dos produtos e subtraindo esta soma da dos valôres dos reagentes. Esta é uma regra geral para obtenção de variáveis de entalpia.

8-2. VARIAÇÕES DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO COM A TEMPERATURA

As diferenças de entalpia podem ser usadas para expressar quantitativamente o modo pelo qual varia uma constante de equilíbrio quando a temperatura aumenta ou diminui. A relação é dada pela equação de van't Hoff (para demonstração ver Apêndice XI):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (8\text{-}2)$$

A expressão $\ln K$ é o logaritmo natural da constante de equilíbrio e T é a temperatura absoluta. R é uma constante, a mesma "constante dos gases" na expressão $PV = nRT$ relacionando pressão, volume e temperatura para um gás perfeito, uma constante cujo valor é aproximadamente 1,99 cal/mol (ou 0,00199 kcal/mol). Não é evidente, de nenhum modo, que a equação deva apresentar esta forma particular, mas, pelo menos, podemos verificar imediatamente que ela está de acôrdo com as previsões qualitativas da regra de Le Chatelier: quando ΔH é positivo, significando que a reação é endotérmica, o coeficiente diferencial também é positivo; em outras palavras, o K aumenta quando T aumenta, de maneira que o equilíbrio é deslocado na direção que favorece a absorção de calor.

Para cálculos numéricos é conveniente reformular a equação (8-2) em forma integrada. Se assumirmos que ΔH é constante, a integração é muito simples:

$$\int d \ln K = \ln K = \frac{\Delta H}{R}\int \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H}{RT} + C$$

onde C é a constante de integração. Normalmente, os logaritmos decimais são mais práticos do que os logaritmos naturais, sendo a conversão de um para outro feita pela expressão

$$2{,}303\ \log_{10} K = \ln_e K$$

Assim, a equação integrada torna-se

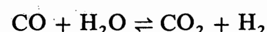
$$\log K = -\frac{\Delta H}{2{,}303\,RT} + C \qquad (8\text{-}3)$$

A expressão do denominador, 2,303 RT, é freqüentemente encontrada na termodinâmica. Torna-se útil memorizar que 2,303 R = 2,303 × 1,99 = 4,58 e que, quando T é 25°C, a expressão 2,303 RT torna-se

$$4{,}58 \times 298 = 1{,}364$$

Quando ΔH é expresso em quilocalorias, êstes números tornam-se 0,00458 e 1,364, respectivamente.

Como um exemplo do uso desta equação, consideremos a reação



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Verificamos nas tabelas que a constante de equilíbrio a 417°C é 10 e que a variação de entalpia é – 10,2 kcal. A partir dêstes números, calculamos a constante de integração

$$\log 10 = \frac{+\,10{,}2}{0{,}00458 \times 690} + C$$

donde

$$C = -2{,}24$$

Agora, para determinar o valor de K a outra temperatura, digamos 25°C, a equação é usada com êste valor de C:

$$\log K = \frac{10{,}2}{0{,}00458 \times 298} - 2{,}24 = 5{,}26$$

e

$$K = 10^{5{,}26} = 1{,}82 \times 10^5$$

Em outras palavras, a constante de equilíbrio decresce de 182.000 para 10 quando a temperatura sobe de 25° para 417°. Esta é a direção da mudança que seria possível prever a partir do princípio de Le Chatelier para uma reação com ΔH negativo.

Por outro lado, a equação (8-2) pode ser integrada entre limites:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2{,}303\,R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right) \qquad (8\text{-}4)$$

onde K_2 é a constante à temperatura T_2 *e* K_1 *à* T_1. Com esta formulação, o exemplo do último parágrafo poderia ser expresso

$$\log \frac{10}{x} = \frac{-\,10.200}{2{,}303 \times 1{,}99}\left(\frac{690 - 298}{690 \times 298}\right)$$

Como um segundo exemplo do uso da equação de van't Hoff, invertamos o problema: dados os valôres da constante de equilíbrio numa determinada gama de tempera-

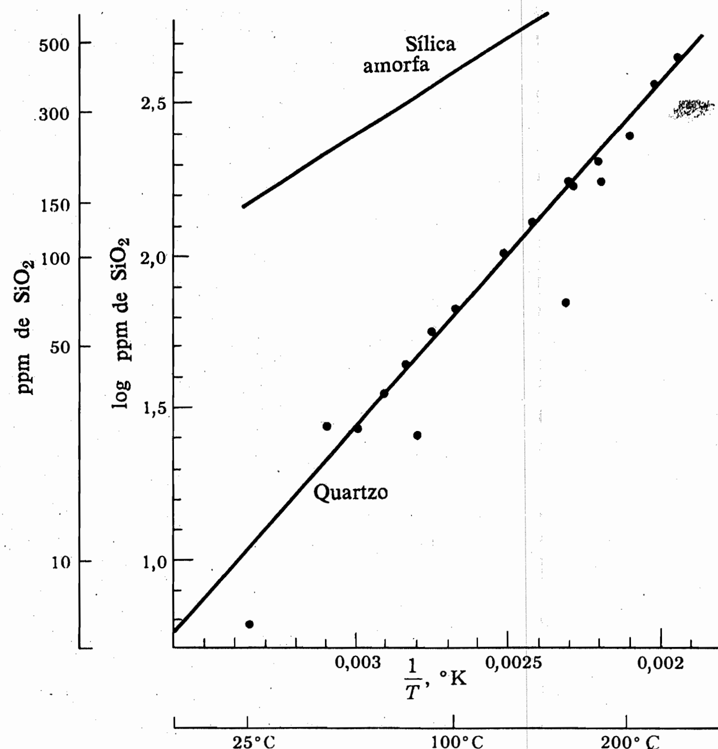
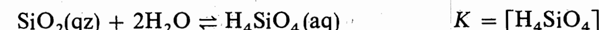


FIG. 8-1. *Solubilidade da sílica em função da temperatura, pôsto como log de ppm de* SiO_2 *"versus" o inverso da temperatura absoluta. Dados provenientes de várias fontes, compilados por Silver (1962).*

turas, calcular a mudança de entalpia para a reação. Usaremos uma reação simples, a dissolução do quartzo na água (Sec. 6-7):



$$SiO_2(qz) + 2H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4(aq) \qquad K = [H_4SiO_4]$$

A constante de equilíbrio é simplesmente a atividade do ácido silícico, uma vez que as atividades do quartzo sólido e da água líquida são 1, por convenção. Em soluções diluídas, a atividade do H_4SiO_4 pode ser considerada como sendo igual à sua concentração e isto pode ser expresso pela solubilidade medida do quartzo. Os valôres da solubilidade do quartzo entre 25 e 200°C foram compilados por Siever (1962), partindo de suas próprias observações e da literatura existente; o gráfico de Siever está reproduzido na Fig. 8-1. As solubilidades estão indicadas sob forma de logaritmos e as temperaturas como inversos da temperatura absoluta. A razão dêste procedimento é a forma da Eq. (8-3):

$$\log K = -\frac{\Delta H}{2{,}303\,R}\left(\frac{1}{T}\right) + C = -A\frac{1}{T} + C$$

onde A é uma constante igual a $\Delta H/2{,}303\ R$. Esta é uma equação de uma reta com inclinação negativa, se $\log K$ e $1/T$ são as variáveis. Os dados de Siever, com exceção de alguns pontos, satisfazem claramente esta condição.

Quando os dados são colocados no gráfico e traçamos a reta que melhor se encaixa entre êles, a inclinação da reta é igual a $-\Delta H/2{,}303\ R$. Assim, o ΔH, expresso em *Kcal/mol*, pode ser determinado multiplicando-se a inclinação por 0,00458. Na Fig. 8-1, a inclinação é 1.132, e o ΔH para o quartzo em solução é, portanto,

$$1.132 \times 0{,}00458 = 5{,}18 \text{ kcal/mol}$$

Êste número pode ser utilizado para obter a entalpia de formação do H_4SiO_4(aq): do Apêndice VIII, o valor de ΔH^0 para SiO_2(qz) é $-$217,6 kcal e para $2H_2O$ é $-$136,6 kcal; o número para H_4SiO_4(aq) deve ser 5,18 kcal mais positivo do que a soma dos números acima, ou seja, $-$349,1 kcal.

Êste é o método amplamente utilizado para obter as mudanças de entalpia para reações e entalpias de formação que seriam difíceis de serem medidas diretamente.

8-3. VARIAÇÕES DE K COM A TEMPERATURA QUANDO ΔH NÃO É CONSTANTE

Até agora assumimos que ΔH permanece constante com a temperatura. Para a maioria das reações esta premissa é satisfatória se a variação de temperatura não ultrapassa algumas dezenas de graus e, para muitas reações, a variação não é maior do que 1 ou 2 por cento, mesmo para variações de temperatura de algumas centenas de graus. Algumas vêzes, porém, a variação de ΔH com a temperatura torna-se importante: quando uma maior precisão é necessária, quando consideramos variações de algumas centenas de graus, ou quando a reação apresenta uma variação excepcional de ΔH com pequenas variações de temperatura. Nestes casos, devemos voltar à Eq. (8-2) e integrá-la com ΔH dentro do sinal de integração e não fora:

$$\int d \ln K = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

Para calcularmos a integral, precisamos de um meio para exprimir ΔH em função de T.

Para conseguir isto, lembremos a definição de calor específico molar ou capacidade calorífica: a quantidade de calor necessária para modificar a temperatura de 1 mol de uma substância de 1°C. A substância absorve o calor quando sua temperatura sobe e sua entalpia é, conseqüentemente, aumentada; assim, podemos reformular a definição: o calor específico molar (a pressão constante) é o coeficiente de variação de entalpia com a temperatura. Em símbolos,

$$c_p = \frac{dH}{dT}$$

O índice p significa que o calor específico é considerado à pressão constante. Numa mistura em reação, podemos considerar que o calor específico dos reagentes, num membro, como sendo somados, e o dos produtos da reação também como somados;

assim, esta última soma menos a soma anterior é a variação de calor específico com o decorrer da reação, que representaremos por Δc_p. Daí segue que

$$\Delta c_p = \frac{d\Delta H}{dT} \tag{8-5}$$

A partir desta equação, podemos determinar ΔH por integração

$$\Delta H = \int \Delta c_p \, dT \tag{8-6}$$

desde que Δc_p possa ser expressa como função da temperatura. Felizmente conhecemos os calores específicos de muitas substâncias e podemos exprimi-los como um polinômio em T com coeficientes determinados empìricamente. A fórmula geral é

$$\Delta c_p = a + bT + cT^2 + \ldots \tag{8-7}$$

onde a, b e c são constantes determinadas experimentalmente. Combinando equações dêste tipo para as substâncias numa mistura em reação, obtemos

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \ldots \tag{8-8}$$

onde Δa, Δb e Δc são as diferenças obtidas somando-se as constantes para os produtos e subtraindo-se as dos reagentes. A equação (8-8) pode ser substituída na equação (8-6), podendo-se, então, integrar

$$\Delta H = A + \Delta aT + {}^1/_2\Delta bT^2 + \ldots \tag{8-9}$$

onde A é a constante de integração. Finalmente, esta expressão de ΔH pode ser usada na Eq. (8-2), cuja integração nos dá

$$\log K = \frac{1}{2{,}303\ R} \int \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

$$= \frac{1}{4{,}58} \left(-\frac{A}{T} + \Delta a \ln T + {}^1/_2\, \Delta bT + \ldots - C \right) \tag{8-10}$$

onde C é a constante da segunda integração.

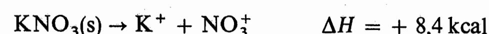
A Eq. (8-10) é a expressão geral da variação de K com a temperatura. A fim de usá-la, três coisas são necessárias: (1) devem ser conhecidos os calores específicos de tôdas as substâncias envolvidas; (2) ΔH deve ser determinado experimentalmente a uma temperatura certa para se calcular a constante A; (3) K deve ser determinado experimentalmente a uma temperatura certa com a finalidade de calcular a constante C. Para muitas reações de interêsse geoquímico, estas quantidades não são tôdas conhecidas e, havendo necessidade, deve-se recorrer à Eq. (8-3), mais simples, porém menos precisa.

8-4. VARIAÇÕES DE ENTALPIA COMO MEDIDA DA REATIVIDADE

No Capítulo 1, estabelecemos como o mais importante objetivo da geoquímica a capacidade de predizer o que acontece quando uma substância é misturada com outra. Haverá uma reação ou as substâncias coexistirão em equilíbrio químico? A

primeira vista parece que as variações de entalpia são a chave da resposta a tais questões, pois reações exotérmicas com freqüência realizam-se espontâneamente, enquanto que os processos endotérmicos geralmente não ocorrem, a não ser que se forneça energia. Além disso, quanto mais exotérmica é uma reação (quanto mais alto é o seu ΔH negativo), tanto mais ativamente ela decorrerá. A reação hidrogênio-oxigênio, por exemplo, é fortemente exotérmica e realiza-se com explosão violenta se é detonada por uma chama ou uma fagulha. A reação entre água e dióxido de carbono, formando ácido carbônico, por outro lado, é apenas medianamente exotérmica e atinge o equilíbrio sem nenhuma indicação evidente de que uma reação se realiza completamente.

Parece natural dizer que a energia disponível numa mistura em reação determina quão fàcilmente e quão violentamente a reação ocorrerá. Isto está de acôrdo com os nossos preconceitos intuitivos, derivados de nossa experiência com sistemas mecânicos, onde, em geral, a energia disponível determinará se um certo processo será espontâneo e quanto trabalho ou calor podemos esperar obter. Refletindo um pouco, verificamos que esta generalização não pode ser totalmente verdadeira quando aplicada a processos químicos. Algumas reações são espontâneas, a despeito do fato de serem endotérmicas; por si só, elas extraem o calor necessário do ambiente, resfriando objetos adjacentes a um nível inferior à temperatura do sistema. Um bom exemplo é a ionização do nitrato de potássio; quando êste sal é agitado dentro da água, o recipiente se resfria ràpidamente por causa da reação



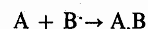
$$KNO_3(s) \rightarrow K^+ + NO_3^+ \qquad \Delta H = +\,8{,}4\,\text{kcal}$$

que absorve calor do meio. Muitos outros processos de solução são anàlogamente endotérmicos. A variação de entalpia, portanto, não é um meio infalível de avaliar a tendência de uma reação se desenvolver.

Permanece válido que, para muitas reações, a intensidade de variação da entalpia indica, pelo menos a grosso modo, a reatividade. Na ausência de outros dados, as variações de entalpia podem ser usadas bastante satisfatòriamente para fazer previsões sôbre o comportamento de substâncias não-comuns. Deve-se esperar, portanto, que uma grandeza relacionada à entalpia dê-nos a condição necessária para fazer previsões exatas. Esta grandeza é denominada energia livre.

8-5. ENERGIA LIVRE: DEFINIÇÃO

Para saber por que a entalpia não é o único fator de importância no desenvolvimento de uma reação, imaginemos um processo no qual não há variação de entalpia. Temos dois gases em recipientes separados por uma partição; removemos a partição e os gases se misturam. Se representarmos um gás por A, o outro por B, e a mistura por A,B, a "equação" para o processo será



$$A + B \rightarrow A{,}B$$

A experiência é ideal porque assumimos que A e B comportam-se como gases perfeitos; esta não é uma hipótese correta a não ser quando a pressão é baixa. A mistura de dois gases perfeitos não implica em variação da energia, de modo que podemos escrever para a reação $\Delta H = 0$. A despeito da ausência de energia envolvida, a reação desenvolve-se fácil e espontâneamente.

Por que ela se realiza? Porque a mistura representa um estado de maior desordem ou mais ao acaso, ou ainda um estado de maior probabilidade do que os dois gases puros separados. A partir de experiências corriqueiras, sabemos que processos naturais tendem a produzir arranjos desordenados a partir de arranjos ordenados; pense, por exemplo, quão ràpidamente uma perfeita pilha de papéis é espalhada por uma rajada de vendo, quão fàcilmente o arranjo ordenado das partículas de um cristal desaparece quando o sal é dissolvido na água, quão eficientemente um processo de decomposição destrói a complexa estrutura organizada de um animal morto. A mistura de dois gases é um simples exemplo de um modêlo geral na natureza. Independentes das variações de energia, os processos naturais desenvolvem-se espontâneamente a partir de estados de ordem no sentido de estados de desordem, e esta tendência no sentido da desordem é o outro fator, ao lado da entalpia, que faz as reações químicas se realizarem.

Para dar a esta tendência no sentido da desordem uma expressão simbólica, vamos supor por tentativa que qualquer elemento ou composto possui um certo "grau de desordem", que representamos por D. Então, numa reação química, o grau de desordem dos produtos pode ser maior ou menor que o dos reagentes; em outras palavras, imaginamos que D aumenta ou diminui quando se dá a reação. Como D aumenta para a mistura de dois gases (ou para qualquer outro processo espontâneo que não envolve variação de entalpia), podemos escrever



$$A + B \rightarrow A{,}B \qquad \Delta D = +X$$

onde X é um número para o qual não assumimos ainda unidades. Note que um processo espontâneo é caracterizado por um valor *positivo* de ΔD, ao passo que um processo espontâneo que envolve variação de entalpia, porém não muita variação na desordem, é caracterizado por um valor *negativo* de ΔH.

Considere agora uma reação na qual tanto a entalpia como o grau de desordem sofrem variação substancial. Se a variação da entalpia fôr negativa ($\Delta H = -Y$) e a variação do grau de desordem fôr positiva ($\Delta D = +X$), ambos os fatôres tenderão a fazer com que a reação se realize espontâneamente (a queima de gasolina é um bom exemplo). Para colocar isto sob a forma de símbolos, necessitamos de uma combinação de ΔH e ΔD que expresse a soma dos efeitos dos dois fatôres. Como estamos acostumados a utilizar um valor negativo de ΔH para indicar um processo exotérmico, precisamos imaginar para ΔD um aumento dêste valor negativo quando os dois fatôres variam conjuntamente:

$$\text{Tendência da reação} = \Delta H - \Delta D = -Y - (+X) = -Y - X$$

Numa reação com uma variação negativa da entalpia e também com uma variação negativa do grau de desordem, os dois fatôres variam um em sentido contrário ao do outro. Quando a variação de entalpia é suficientemente grande, a reação pode realizar-se a despeito da diminuição na desordem (a reação de H_2 e O_2 para formar vapor de H_2O é um exemplo):

$$\text{Tendência da reação} = \Delta H - \Delta D = -Y - (-X) = -Y + X \qquad \text{onde} \qquad Y > X$$

Para um processo com variação positiva da entalpia (uma reação endotérmica, por exemplo, a dissolução de um sal em água), a reação pode ainda ser espontânea desde que ΔD seja maior do que ΔH:

$$\text{Tendência da reação} = \Delta H - \Delta D = +Y - X \qquad \text{onde } X > Y$$

Conseqüentemente, uma combinação de ΔH e um valor negativo de ΔD fornece uma grandeza, "tendência da reação", a qual é negativa para *qualquer* processo espontâneo, qualquer que seja a combinação de variação de entalpia e variação do grau de desordem.

À primeira vista, tudo isto parece muito vago. Se necessitamos de uma expressão para a tendência da reação como uma combinação de duas grandezas, por que não somar simplesmente as duas grandezas e adotar um sinal positivo para ambas quando variam no mesmo sentido de fazer que uma reação se desenvolva? Seria inteiramente razoável fazê-lo, mas, por acidente histórico, o assunto não se desenvolveu dêste modo. Os sinais negativos do último parágrafo foram introduzidos para tornar a linguagem de acôrdo com o modo pelo qual as equações termodinâmicas são tradicionalmente escritas. Repetindo: buscamos uma grandeza que expressará a tendência de uma reação se desenvolver; achamos um sinal negativo para a grandeza quando a reação é espontânea; representamos a grandeza como uma combinação da variação da entalpia, a qual é negativa para processos espontâneos, com a variação do grau de desordem, que é positiva para um processo espontâneo; assim, escrevemos a soma como $\Delta H - \Delta D$ em lugar de $\Delta H + \Delta D$.

Agora, para transformar as expressões acima para a linguagem usual da termodinâmica, a quantidade denominada "tendência da reação" é a variação da energia livre, simbolizada por ΔF. É uma espécie de ΔH modificado — uma quantidade que inclui grau de desordem bem como variação de energia e, conseqüentemente, propicia um meio mais preciso, em lugar de aproximado, de prever se uma reação se realiza e em que intensidade ela se realiza. Como ΔH, ΔF é uma quantidade de energia medida em calorias ou quilocalorias.

A grandeza ΔD é de difícil compreensão. Como podemos correlacionar números a um conceito tão vago como o do "grau de desordem"? Mais especìficamente, como pode êste conceito ser representado como uma quantidade de energia — como deveria ser, desde que, ΔF e ΔH são expressos em têrmos de energia? A resposta é longa demais para uma discussão completa neste momento; uma explicação parcial é dada no Apêndice XI. Tudo que necessitamos no momento é observar que a aferição do grau de desordem na termodinâmica é uma grandeza denominada *entropia* que não é por si própria um têrmo de energia, mas um quociente da energia pela temperatura absoluta. A variação de entropia numa reação é representada por ΔS; como ΔF *e* ΔH, ΔS é a diferença entre as somas das entropias para os produtos e dos reagentes. Para transformar a variação de entropia em quantidade de energia, necessitamos apenas multiplicá-la pela temperatura absoluta:

$$\Delta D = T\Delta S$$

(Podemos esquecer a grandeza ΔD daqui para diante; o conceito que ela expressa é universalmente representado pelo produto $T\ \Delta S$; ΔD foi aqui introduzido apenas como uma ferramenta temporária.)

As equações para a "tendência da reação" podem agora ser reescritas sob sua forma usual:

$$\Delta F = \Delta H - T\ \Delta S \qquad (8\text{-}11)$$

A grandeza hipotética F para uma substância simples pode ser expressa anàlogamente

$$F = H - TS \qquad (8\text{-}12)$$

Em apresentações formais do assunto, esta é a *equação de definição* da energia livre.

Partindo desta equação, poderíamos ter demonstrado que uma grandeza assim definida teria as propriedades desejáveis apontadas acima; mas isto seria menos claro, senão menos lógico, do que iniciar apresentado a necessidade do conceito e então retroceder no sentido de obter a equação.

A grandeza ΔS, variação da entropia, tem grande importância na termodinâmica. Os números desta grandeza são determinados para uma dada reação, supondo que a reação possa ser considerada como reversível — muito lenta e de modo que a reação possa, a qualquer momento, ser invertida por uma ligeira alteração das condições externas. Nestas circunstâncias ideais, a variação de entropia é definida como sendo o calor absorvido na reação dividido pela temperatura absoluta:

$$\Delta S = \frac{q}{T}$$

Quando uma reação se desenvolve com alguma irreversibilidade, como sucede atualmente, com tôdas reações, o calor absorvido é menor, mas a variação de entropia permanece a mesma. Conseqüentemente, a variação de entropia é uma propriedade da mistura em reação e não depende do modo pelo qual a reação é feita. A intensidade da variação de entropia (como a intensidade de ΔD nos parágrafos precedentes) é uma medida da variação do grau de desordem produzida pela reação. Nós não teremos a oportunidade de utilizar muito, neste livro, a entropia, de modo que deixamos sua definição nesta forma incompleta. Métodos de cálculo de entropia e de utilização de entropia em cálculos são discutidos no Apêndice XI.

A grandeza ΔF, por outro lado, será muito utilizada neste e nos subseqüentes capítulos. Como ela expressa a capacidade de as substâncias reagirem e a intensidade com que estas reações têm lugar, ela tem um importante papel quando se quer resumir e fazer previsões sôbre uma grande variedade de processos geoquímicos.

8-6. ENERGIA LIVRE: CONVENÇÕES E RESTRIÇÕES

Energia livre, sob a forma pela qual utilizamos a expressão, refere-se apenas a processos que se realizam a temperatura e pressão constantes. Ela pode também ser definida para processos a volume constante e as energias livres assim definidas são freqüentemente úteis (ver energia livre de Helmholtz, Apêndice XI). Poder-se-ia também referir a definição a processos adiabáticos em lugar de processos isotérmicos, embora isto não seja geralmente feito. A maioria dos processos geoquímicos, para os quais o conceito de energia livre é útil, realizam-se sob condições de pressão aproximadamente constantes e as energias livres fornecidas em tabelas sempre se referem à temperatura constante, de modo que estas são condições adequadas à nossa investigação.

Da mesma forma que para entalpias, os valôres de energias livres são conhecidos apenas como quantidades relativas, nunca como absolutas. Tudo que se pode obter de uma experiência é uma *diferença* de entalpia e uma *diferença* de energia livre entre os produtos e os reagentes de um processo químico. Lidamos apenas com ΔF e ΔH, nunca com F e H pròpriamente.

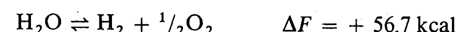
As energias livres, como as entalpias, são expressas em calorias ou quilocalorias. A convenção de sinal é análoga: energia livre negativa significa energia desenvolvida;

energia livre positiva significa energia absorvida. Conseqüentemente, a variação de energia livre para a reação entre hidrogênio e oxigênio a 25°C e 1 atm é



$$H_2 + {}^1/_2O_2 \rightleftharpoons H_2O \qquad \Delta F = -56{,}7 \text{ kcal}$$

e a variação de energia livre para a decomposição da água em seus constituintes é



$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + {}^1/_2O_2 \qquad \Delta F = +56{,}7 \text{ kcal}$$

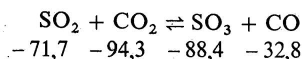
De modo análogo às entalpias, também as variações de energia livre dependem dos coeficientes de uma reação; por isso, a equação precedente poderia ser escrita



$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 \qquad \Delta F = +113{,}4 \text{ kcal}$$

8-7. ENERGIAS LIVRES DE FORMAÇÃO

A energia livre de formação de um composto é a variação de energia livre que se dá quando da formação de um mol do composto a partir de seus elementos. Tais energias livres são importantes porque podem ser adicionadas e subtraídas para determinar as variações de energia livre de reações, exatamente da mesma forma pela qual os calores de formação podem ser utilizados para calcular variações de entalpia (Sec. 8-1). Por exemplo, as energias livres de formação de quatro substâncias envolvidas nas reações seguintes estão escritas abaixo das fórmulas:



$$\begin{array}{cccc} SO_2 + & CO_2 \rightleftharpoons & SO_3 + & CO \\ -71{,}7 & -94{,}3 & -88{,}4 & -32{,}8 \end{array}$$

e a variação de energia livre para a reação é calculada somando os valôres para os produtos e dêles subtraindo a soma dos valôres para os reagentes:

$$\Delta F = -88{,}4 - 32{,}8 + 71{,}7 + 94{,}3 = -44{,}8 \text{ kcal}$$

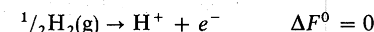
Por convenção, salvo especificação em contrário, a energia livre de formação de um composto refere-se a uma reação entre seus elementos realizada a 25°C e 1 atm de pressão e assume-se que os elementos estão inicialmente nas suas formas mais estáveis sob estas condições. Conseqüentemente, o valor −71,7 kcal é a energia livre de formação de 1 mol de gás SO_2 numa reação a 25°C e 1 atm entre gás O_2 e enxôfre ortorrômbico; em média apreciável, a reação não se realiza efetivamente, sob estas condições, mas a energia pode ser calculada a partir de determinações feitas a temperaturas mais altas. O oxigênio, a partir do que o composto se forma, é admitido como O_2 gasoso e o enxôfre admitido como ortorrômbico (ao invés de monoclínico), pois êstes são os estados mais estáveis dos dois elementos nas condições especificadas. Para reações envolvendo mercúrio, o elemento seria admitido como líquido; o ferro seria sólido (na forma cristalina denominada ferro-alfa), a bromina seria líquida, o nitrogênio gás diatômico N_2 etc. Diz-se que os elementos nestas formas estáveis estão em seus *estados-padrão* e as energias livres dos compostos assim rigidamente definidas são denominadas *energias livres de formação-padrão*. Estas energias, representadas por ΔF_f^0, são comumente fornecidas em tabelas (Apêndice VIII).

Para as substâncias em solução, as energias livres de formação são convencionalmente referidas a atividades de 1 mol/litro. Assim, para H_2S como um gás puro e em solução aquosa, escrevemos



$$S_{rh} + H_2(g) \rightarrow H_2S(g) \qquad \Delta F_f^0 = -7{,}9 \text{ kcal}$$
$$S_{rh} + H_2(g) \rightarrow H_2S(aq) \qquad \Delta F_f^0 = -6{,}5 \text{ kcal}$$

O símbolo S_{rh} significa enxôfre ortorrômbico, $H_2(g)$ significa gás hidrogênio a 1 atm, $H_2S(aq)$ significa H_2S dissolvido com uma atividade de $1M$, F_f^0 significa energia livre de formação padrão e está subentendida uma temperatura de 25°C. Para íons em solução é necessária uma convenção suplementar, pois os íons nunca são produzidos isoladamente. Podemos determinar, por exemplo, a variação da energia livre na reação $Na + {}^1/_2Cl_2 \rightarrow Na^+ + Cl^-$, mas não nos processos separados $Na \rightarrow Na^+$ ou ${}^1/_2Cl_2 \rightarrow$ $\rightarrow Cl^-$. Isto significa que devemos dar um valor arbitrário de energia livre a algumas reações de ionização e, a partir daí, outras ionizações serão referidas a êstes valôres. A convenção universalmente adotada é



$${}^1/_2H_2(g) \rightarrow H^+ + e^- \qquad \Delta F^0 = 0$$

O símbolo H^+ indica íon hidrogênio a uma atividade de $1M$ e o símbolo e^- refere-se ao elétron removido do átomo de hidrogênio.

Consideramos então todos os elementos em seus estados-padrão e o íon hidrogênio a uma atividade unitária como tendo zero energias livres de formação. Num sentido absoluto, isto está errado, mas, como estamos lidando com energias livres relativas, esta convenção é prática. As energias livres de formação padronizada, indicadas no Apêndice VIII, estão baseadas nesta regra.

8-8. ENERGIA LIVRE COMO CRITÉRIO DE EQUILÍBRIO

Ao contrário das entalpias, as variações de energia livre podem ser utilizadas para determinar com precisão quão longe uma mistura de reação está do equilíbrio — em outras palavras, se as substâncias reagirão e até onde. As regras são muito simples:

Se $\Delta F < 0$, a reação se processará espontâneamente (embora a velocidade possa ser tão baixa que, aparentemente, não haja reação)

Se $\Delta F > 0$, não poderá haver reação, a não ser que se forneça energia de uma fonte externa

Se $\Delta F = 0$, a mistura de reação estará em equilíbrio.

Regras semelhantes não podem ser válidas para variações de entalpia, uma vez que certas reações endotérmicas (para as quais $\Delta H > 0$) dão-se espontâneamente. Tais reações endotérmicas teriam um ΔF negativo, mas um $T\,\Delta S$ positivo [Eq. (8-11)] numèricamente maior do que ΔF, de forma que o ΔH seria positivo. Estas reações não são comuns e, de uma forma geral, um ΔF negativo significa um ΔH negativo, principalmente se ΔF é um número grande, digamos maior do que 10 kcal. Mas o ΔF tem uma vantagem sôbre o ΔH no sentido de fornecer uma medida exata da posição da reação com referência ao equilíbrio, enquanto que o ΔH fornece apenas uma indicação grosseira.

Dois exemplos ilustrarão o uso da energia livre como critério de equilíbrio. A reação entre enxôfre e oxigênio tem um ΔF grande e negativo,



$$S + O_2 \rightleftharpoons SO_2 \qquad \Delta F = -71.740 \text{ cal a } 25°C$$

Isto significa que a mistura de enxôfre e oxigênio está longe do equilíbrio; uma vez iniciada, a mistura reagirá até que uma ou outra das substâncias seja quase completamente convertida em SO_2. A reação entre hidrogênio e iôdo, por outro lado, tem uma pequena energia livre positiva:



$$^1/_2H_2 + {}^1/_2I_2 \rightleftharpoons HI \qquad \Delta F = +300 \text{ cal a } 25°C$$

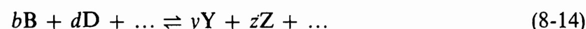
Daí, uma mistura de gás hidrogênio a 1 atm, gás de iodeto de hidrogênio a 1 atm e iôdo sólido, estaria aproximadamente em equilíbrio; uma pequena quantidade do iodeto de hidrogênio tenderia a dissociar-se em seus elementos, mas a maior parte dêste compostos estaria ainda presente quando o equilíbrio fôsse estabelecido.

8-9. RELAÇÃO ENTRE VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Se a grandeza do ΔF serve para medir quão longe uma certa mistura está do equilíbrio, ela deve, òbviamente, ter uma relação simples com a constante de equilíbrio, pois a constante tem a finalidade de fornecer o mesmo tipo de informação. A relação é expressa por uma outra fórmula, cuja derivação é dada no Apêndice XI:

$$\Delta F = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{[Y]^y[Z]^z \ldots}{[B]^b[D]^d \ldots} \qquad (8\text{-}13)$$

onde o quociente do último têrmo refere-se a uma equação química geral:



$$bB + dD + \ldots \rightleftharpoons yY + zZ + \ldots \qquad (8\text{-}14)$$

em que B, D etc., são fórmulas químicas e b, d etc. são coeficientes; os colchêtes indicam atividades e K_a é a constante de equilíbrio expressa em têrmos de atividades (e não concentrações). No caso especial em que tôdas as substâncias estão presentes a uma atividade unitária — $1M$ para substâncias em solução, 1 atm de pressão para os gases, os sólidos e líquidos considerados como compostos puros —, a equação toma uma forma mais simples. O quociente é então 1 e seu logaritmo é zero, de forma que

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_a \qquad (8\text{-}15)$$

A 25°C,

$$\Delta F^0 = -2{,}303 \times 1{,}99 \times 298 \times \log K_a$$

$$= -1{,}364 \log K_a \quad \text{para} \quad \Delta F^0 \text{ em cal}$$
$$= -1{,}364 \log K_a \quad \text{para} \quad \Delta F^0 \text{ em kcal}$$

O expoente em ΔF^0 indica que se trata da variação de energia livre da reação que se daria se tôdas as substâncias estivessem presentes à atividade unitária; é chamada a *variação de energia livre padrão* da reação.

Calculemos, por exemplo, a variação de energia livre padrão a 25°C da reação



$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{++} + SO_4^=$$

A constante de equilíbrio já foi vista anteriormente (Sec. 1-5):

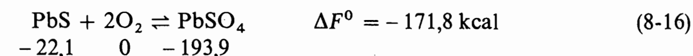
$$K = [Ca^{++}][SO_4^=] = 3{,}4 \times 10^{-5}$$

Em discussões anteriores esta constante foi considerada como um produto de concentrações; na realidade, êste número se refere às atividades. Se estivermos lidando com uma solução de $CaSO_4$ em água pura, as concentrações de Ca^{++} e $SO_4^=$ são tão pequenas que a diferença entre concentrações e atividades é insignificante. A variação de energia livre é

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_a = -1{,}364 \log 3{,}4 \times 10^{-5}$$
$$= -1{,}364(-4{,}47) = +6{,}1 \text{ kcal}$$

O valor positivo significa que a reação tende ao sentido da esquerda quando tôdas as substâncias estão em atividades unitárias, i.e., com o $CaSO_4$ sólido e com os dois íons Ca^{++} e $SO_4^=$ cada um a uma atividade de $1M$. Isto, naturalmente, está de acôrdo com os resultados de experiência de laboratório: numa solução contendo tão altas concentrações de Ca^{++} e $SO_4^=$, o $CaSO_4$ sólido (sob a forma de gêsso) precipitará ràpidamente até que se estabeleça o equilíbrio,

Como um segundo exemplo, consideremos a oxidação da galena em anglesita:



$$\underset{-22{,}1}{PbS} + \underset{0}{2O_2} \rightleftharpoons \underset{-193{,}9}{PbSO_4} \qquad \Delta F^0 = -171{,}8 \text{ kcal} \qquad (8\text{-}16)$$

Daí, o ΔF^0 é calculado subtraindo-se a energia livre de formação do PbS da do $PbSO_4$. Para determinarmos a constante de equilíbrio,

$$\Delta F^0 = -RT \ln K = -1{,}364 \log K = -171{,}8$$

assim,

$$\log K = \frac{+171{,}8}{1{,}364} = +125$$

e

$$K = 10^{125}$$

Tanto o alto valor negativo de ΔF^0 quanto o enorme expoente de K indicam que esta reação se completa pràticamente para a direita. Para a reação



$$\underset{-22{,}1}{PbS} + \underset{-177{,}3}{SO_4^=} \rightleftharpoons \underset{-193{,}9}{PbSO_4} + \underset{+20{,}6}{S^=} \qquad \Delta F^0 = +26{,}1 \text{ kcal} \qquad (8\text{-}17)$$

por outro lado, $\log K$ é $-26.100/1{,}364$, ou $-19{,}2$ e o $K = 10^{-19,2}$; aqui, o grande valor positivo de ΔF^0 e o grande expoente negativo de K indicam que esta reação se acha fortemente deslocada para a esquerda. Para a reação



$$\underset{-22{,}1}{PbS} + \underset{0}{2H^+} \rightleftharpoons \underset{-6{,}5}{H_2S} + \underset{-5{,}8}{Pb^{++}} \qquad \Delta F^0 = +9{,}8 \text{ kcal} \qquad (8\text{-}18)$$

o $\log K = -9{,}8/1{,}364$, ou $-7{,}3$ e $K = 10^{-7,3}$. Aqui, o pequeno valor positivo de ΔF^0 e o pequeno expoente de K indicam que a reação está deslocada para a esquerda, mas que tôdas as quatro substâncias podem coexistir em quantidades apreciáveis no equilíbrio — como é indicado pelas observações experimentais de que o sulfêto de chumbo precipita quando se passa uma corrente de H_2S através de uma solução ácida de um sal de chumbo e que uma quantidade detectável de H_2S é liberada quando se joga um ácido forte sôbre a galena. Generalizando êstes valôres, podemos dizer que uma reação está próxima do equilíbrio quando o ΔF^0 é menor do que, aproximadamente, 10 kcal.

8-10. VARIAÇÕES DE ENERGIA LIVRE PARA ATIVIDADES NÃO UNITÁRIAS

Para calcularmos o ΔF das misturas em reação com atividades quaisquer, voltemos à Eq. (8-13). Um exemplo conveniente é a última reação ilustrada no parágrafo precedente, para a qual a Eq. (8-13) seria

$$\Delta F = -RT \ln K + RT \ln \frac{[H_2S][Pb^{++}]}{[H^+]^2}$$

$$= \Delta F^0 + 1.364 \log \frac{[H_2S][Pb^{++}]}{[H^+]^2}$$

Tentemos primeiramente um cálculo para $[H^+] = 10^{-3}M$, deixando $[H_2S]$ e $[Pb^{++}]$ a $1M$:

$$\Delta F = 9.800 + 1.364 \log \frac{1 \times 1}{10^{-6}} = 9.800 + 6 \times 1.364 = +18.000 \text{ cal}$$

Em outras palavras, diminuindo a acidez, a reação se desloca para a esquerda, o que seria de se esperar em conseqüência da regra de Le Chatelier. Em seguida, tentaremos igualar tanto o $[H_2S]$ como o $[Pb^{++}]$ a $10^{-4}M$, enquanto que $[H^+]$ é igualado a $1M$:

$$\Delta F = 9.800 + 1.364 \log 10^{-8} = 9.800 - 8 \times 1.364 = -1.100 \text{ cal}$$

Vemos daí que, mantendo a concentração dos produtos suficientemente baixa, a reação terá uma energia livre negativa, o que fará que a mesma tenda a se deslocar para a direita, como é evidenciado pelo cheiro de H_2S quando pingamos uma gôta de HCl sôbre a galena.

8-11. VARIAÇÕES DE ENERGIA LIVRE A OUTRAS TEMPERATURAS

Dada a variação de energia livre padrão para uma reação a 25°C, como podemos determinar a variação a 100°C? À primeira vista, parece que a Eq. (8-15) forneceria diretamente êste valor:

$$\Delta F = -4{,}58\, T \log K$$

A dificuldade está no fato de que aqui o ΔF é expresso como uma função de $\log K$ bem como de T, e $\log K$ varia tão ràpidamente como ΔF quando a temperatura sobe. Conseqüentemente, esta equação *não pode ser usada diretamente* para calcular a variação de ΔF com a temperatura.

Se, no entanto, pudermos encontrar uma expressão para $\log K$ a várias temperaturas, a equação nos permitiria converter esta expressão em valôres numéricos de ΔF. Já lidamos com uma expressão dêste tipo anteriormente: Eq. (8-3), no caso em que ΔH pode ser considerada constante, ou Eq. (8-10), se ΔH varia com a temperatura. Da Eq. (8-10), a expressão mais geral de ΔF como função da temperatura seria:

$$\frac{\Delta F}{T} = -4{,}58 \log K = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

ou

$$\Delta F = A - \Delta a T \ln T - {}^1/_2 \Delta b T^2 - \ldots + CT \qquad (8\text{-}19)$$

Para muitas reações o têrmo T^2 é desprezível, de formas que a equação se reduz a uma forma mais simples:

$$\Delta F = A + BT \log T + CT \qquad (8\text{-}20)$$

onde B indica $-2{,}303\Delta a$. Nas tabelas (ver referências do fim dêste capítulo), os ΔF são freqüentemente indicados como valôres de A, B e C para serem usados nesta equação.

Um outro método (na realidade, equivalente ao anterior para o caso de ΔH constante) é utilizar a Eq. (8-11). Podemos calcular o valor de ΔS para uma reação a partir das entropias indicadas nas tabelas (por exemplo, Apêndice VIII) e a diferença entre ΔH e $T\Delta S$ nos dá o valor da energia livre para qualquer valor de T. Êste é um método simples e rápido para fazer estimativas aproximadas, mas não é muito preciso, especialmente para largas faixas de temperatura, pois tanto o ΔH como o ΔS podem apresentar considerável variação com a temperatura.

Como um exemplo dêstes cálculos, consideremos a reação:



$$Cu_2O(s) \rightleftharpoons 2Cu(s) + {}^1/_2O_2(g)$$

Para a energia livre padrão da reação, Kubaschewski e Evans (1958) dão:

$$A = 40.500 \qquad B = 3{,}92 \qquad C = -29{,}5$$

para temperaturas entre 298 e 1356°K. Substituindo na Eq. (8-20), obtemos:

$$\Delta F = 40.500 + 3{,}92\, T \log T - 29{,}5T$$

Daí, a 25°C:

$$\Delta F = 40.500 + 3{,}92 \times 298 \times 2{,}474 - 29{,}5 \times 298 = 34.600 \text{ cal}$$

e a 400°C:

$$\Delta F = 40.500 + 3{,}92 \times 673 \times 2{,}828 - 29{,}5 \times 673 = 28.100 \text{ cal}$$

Ou então, fazendo o cálculo com a Eq. (8-11), determinamos os valôres de ΔH e S para as três substâncias dadas por Kubaschewski e Evans:

	$Cu_2O \rightleftharpoons$	$2Cu +$	${}^1/_2O_2$	
ΔH	$-40{,}0$	0	0	$\Delta H_{reação} = +40{,}0$ kcal
S	22,4	15,9	24,5	$\Delta S_{reação} = +18{,}0$ kcal

Daí

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = 40{,}0 - 0{,}018T$$

A 25°C:

$$\Delta F = 40{,}0 - 0{,}018 \times 298 = 34{,}6 \text{ kcal}$$

e a 400°C:

$$\Delta F = 40{,}0 - 0{,}018 \times 673 = 27{,}9 \text{ kcal}$$

Neste caso, o cálculo mais simples, desprezando a variação de ΔH e ΔS com a temperatura, fornece um valor de ΔF apenas 200 cal (28.100 − 27.900) diferente daquele calculado com maior precisão obtido da Eq. (8-20).

8-12. VARIAÇÕES DE ENERGIA LIVRE A OUTRAS PRESSÕES

A variação da energia livre com a pressão é obtida a partir de uma simples relação,

$$\frac{d\Delta F}{dP} = \Delta V \tag{8-21}$$

onde ΔV é a variação global de volume durante a reação. Qualitativamente, se o volume diminui (ΔV negativo), esta equação indica que a variação da energia livre deve tornar-se menor (menos positiva ou mais negativa) com o aumento da pressão. Em outras palavras, a reação é deslocada para a direita, na direção da diminuição de volume, como exige a regra de Le Chatelier. Para utilizar a equação quantitativamente, devemos determinar um modo de expressar ΔV em função de P e integrar.

8-13. USOS E LIMITAÇÕES DOS CÁLCULOS DE ENERGIA LIVRE

Na realidade, introduzindo o conceito de variação de energia livre, desenvolvemos um outro método para descrever a tendência de uma mistura para reagir. O primeiro método foi a constante de equilíbrio, de onde podemos deduzir as relações de concentração que existem no equilíbrio e, assim, determinar em que sentido uma mistura deve reagir a fim de atingir o equilíbrio. A variação da energia livre padrão nos dá o mesmo tipo de informação, pois ela indica, pelo seu sinal e pela sua grandeza, se uma mistura com concentrações unitárias reagirá num sentido ou noutro e até onde. O que se ganhou com a introdução dêste segundo método?

As energias livres têm duas vantagens: elas são aditivas e requerem menos espaço nas tabelas. Para combinarmos energias livres em reações parciais ou em reações que seguem uma a outra, precisamos apenas somar ou subtrair, enquanto que as constantes de equilíbrio devem ser multiplicadas ou divididas. Nas tabelas, uma determinada constante de equilíbrio deve corresponder a cada reação, enquanto que as energias livres de formação relacionadas numa lista resumida podem ser utilizadas para calcular as variações de energia livre (e, conseqüentemente, as constantes de equilíbrio) de um grande número de reações.

As energias livres nos dão uma medida quantitativa da *estabilidade*, um conceito já discutido anteriormente em certa profundidade (Sec. 1-7). Uma mistura de substâncias tal que tôdas as possíveis reações entre elas apresentam energia livre igual a zero não pode mudar, sendo, conseqüentemente, estável; uma mistura permitindo reações com variações de energia livre negativas seria instável e a grandeza das possíveis variações de energia livre indicaria o grau de instabilidade. Como fizemos nas discussões precedentes, devemos acentuar que tal tipo de estabilidade refere-se sòmente a *possíveis* variações de energia e não à proporção com que estas variações de energia ocorrem na realidade. Um pedaço de carvão exposto ao ar é aparentemente estável, mas a estabilidade é devida sòmente à lentidão com que o carvão reage com o oxigênio a temperaturas ambientes. Por outro lado, um pedaço de quartzo é estável em contato com o ar, mas por uma razão diferente, pois não existem reações possíveis entre o quartzo e os componentes do ar que dêm variações negativas de energia livre. Neste livro, "estabilidade" ou "estabilidade real" serão sempre referidas à estabilidade com relação a variações de energia, e a estabilidade aparente de algumas misturas, devida à baixa velocidade de reação, será chamada de metastabilidade.

A incapacidade de fornecer qualquer informação sôbre as velocidades de reação é uma das severas limitações da aplicação do conceito de energia livre na geoquímica. Uma segunda limitação é imposta simplesmente pela falta de dados: não se conhecem as energias livres da maioria dos silicatos com os quais um geólogo deve lidar e um cálculo das energias livres a altas temperaturas é consideràvelmente prejudicado pela carência de valôres de calores específicos referentes às substâncias de interêsse geológico. Uma terceira limitação muito séria é o fato de que muitos processos geológicos dão-se em sistemas "abertos", sistemas nos quais há uma contínua adição ou subtração de matéria do exterior, de forma que o verdadeiro equilíbrio químico não pode ser atingido; consideremos o movimento de um fluido através de um veio, ou o movimento de um gás através de um orifício vulcânico, por exemplo. Mesmo quando a vazão não é um fator importante, a lentidão das reações e a imperfeição da mistura podem impedir a consecução do equilíbrio, como é óbvio em solos imaturos e inclusões semidigeridas nos granitos. A despeito destas restrições, veremos que o raciocínio baseado em energia livre e equilíbrio ajuda a estabelecer os limites dos processos geológicos, indicando, pelo menos, quais são as reações possíveis e quais as impossíveis. Em áreas restritas da geologia, principalmente na sedimentação química e na cristalização dos magmas, o raciocínio baseado no conceito de equilíbrio pode ser estendido levando a previsões mais exatas que podem ser verificadas experimentalmente, comparando-as com os fenômenos naturais.

8-14. POTENCIAL QUÍMICO, FUGACIDADE E ATIVIDADE

A idéia incorporada na energia livre como uma medida de equilíbrio pode ser expressa de diversas maneiras. Alguns dos têrmos habitualmente usados para descrever situações particulares serão discutidos nesta seção.

Tendência de Escape

Consideremos um tipo simples de equilíbrio, como seja o existente entre água límpida e vapor d'água num recipiente fechado. Uma condição para que exista equilíbrio pode ser expressa dizendo que, se uma pequena quantidade do líquido fôr evaporada ou uma pequena quantidade de vapor condensada, a variação de energia livre é igual a zero. Esta é uma formulação conveniente do pré-requisito para existência do equilíbrio, mas para diversas outras finalidades, outras formulações são, com freqüência mais convenientes.

Numa linguagem qualitativa, podemos imaginar a água líquida como capaz de evaporar ou como tendendo a evaporar-se ou ainda como procurando "escapar" da fase líquida para a fase vapor. Assim, podemos dizer que a água tem uma certa *tendência de escape* em relação ao vapor. Anàlogamente, podemos descrever o vapor como tendo uma certa tendência de escape em relação ao líquido. A condição de equilíbrio será, então, que ambas as tendências de escape sejam iguais. Se a temperatura aumenta, a tendência de escape do líquido aumenta mais que a do vapor, de modo que uma quantidade adicional de líquido deve evaporar a fim de que o equilíbrio seja reestabelecido.

Como uma medida da tendência de escape, podemos usar a energia livre por mol, ou *energia livre molar*, da água e do seu vapor. Indicamos energia livre molar com uma barra sob a letra símbolo:

$$\underline{F} = \frac{F}{n}$$

onde F representa a energia livre de n mol. A condição de equilíbrio é expressa

$$\underline{F}_{\text{liq}} = \underline{F}_{\text{vapor}} \tag{8-22}$$

De outra maneira, podemos expressar esta condição considerando a evaporação de uma quantidade infinitesimal de água — o escape de dn mol de água da fase líquida para a fase gasosa. A energia livre perdida pelo líquido é $\underline{F}_{\text{liq}}\,dn$, e a ganha pelo vapor é $\underline{F}_{\text{vap}}\,dn$. Se existir equilíbrio, a variação líquida de energia livre terá de ser igual a zero:

$$dF = \underline{F}_{\text{vap}}\,dn - \underline{F}_{\text{liq}}\,dn = 0 \tag{8-23}$$

Isto, evidentemente, equivale à Eq. (8-22). As energias livres molares assim definidas não são uma medida muito prática da tendência de escape, uma vez que não conhecemos os valôres numéricos das energias livres absolutas. Para uma utilização prática, substituiríamos as energias livres de formação com base nas convocações descritas na Sec. 8-6.

Potencial Químico

A energia livre molar pode ser chamada com outro nome, *potencial químico*, sugerindo que êste valor representa uma espécie de nível de energia de uma substância numa fase de um sistema. Uma transferência de energia acompanhando a evaporação ou a condensação é expressa por potencial químico multiplicado pelo número de mol transferidos — em outras palavras, pela variação total de energia livre. Isto tem analogia com a mecânica, onde um objeto suspenso acima da Terra é descrito como tendo um potencial mecânico medido pela sua altura vêzes a aceleração da gravidade, *gh*; a energia liberada quando o objeto cai é o produto dêste potencial multiplicado por sua massa, *mgh*. Ou, usando a analogia elétrica: uma carga elétrica tem um determinado potencial elétrico (medido em volts) com relação a um outro objeto carregado, e a energia elétrica liberada quando a carga se move é o produto do potencial elétrico pelo valor da carga. O potencial químico não é tão fàcilmente visualizável, mas desempenha o mesmo papel nas reações químicas que êstes outros potenciais, mais familiares, desempenham nos processos mecânicos e elétricos. Podemos reformular a condição do equilíbrio químico dizendo que o potencial químico da água nos estados líquido e vapor deve ser igual.

Energia Livre Molar Parcial

Até agora, esta discussão tem sido pouco mais que um jôgo de palavras, uma vez que estivemos dizendo, em essência, a mesma coisa de maneiras um pouco diferentes. A idéia de potencial químico torna-se mais útil quando consideramos sistemas mais complicados envolvendo soluções. Suponhamos que modifiquemos o nosso exemplo dissolvendo uma certa quantidade de sal em água líquida: o equilíbrio se reacomodará e surge a pergunta de como podemos melhor exprimir a condição de equilíbrio. Se tentarmos usar a igualdade das energias molares livres da água nas duas fases, ver-nos-emos frente a frente com a dificuldade de que a energia livre molar da água numa solução não foi ainda definida. Não pode ser simplesmente a energia livre da água presente dividida pelo número de moles porque a dissolução do sal implica numa variação de energia; em outras palavras, a energia livre da água torna-se agora uma função complexa da concentração, bem como da temperatura e da pressão. Podemos, no entanto, estabelecer um número que represente a energia livre molar se considerarmos a variação da energia livre da solução produzida por uma variação infinitesimal na quantidade de água. Em lugar de um quociente entre quantidades finitas, F/n, que podemos utilizar para as substâncias puras, estabelecemos um coeficiente diferencial:

$$\lim_{\Delta n_1 \to 0} \left(\frac{\Delta F_1}{\Delta n_1}\right) = \left(\frac{\partial F_1}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2,n_3\ldots} = \bar{F}_1 \tag{8-24}$$

Os índices significam que a diferenciação é feita considerando-se a pressão, temperatura e concentrações de todos os outros componentes da solução como sendo constantes. Em linguagem matemática, isto é uma derivada parcial e a quantidade que ela representa é, portanto, chamada de *energia livre molar parcial*. O têrmo potencial químico é um sinônimo desta expressão, bem como da energia livre molar de substâncias puras; é, freqüentemente, indicado pela letra grega mu, μ. Uma expressão generalizada da condição de equilíbrio pode ser formulada agora para qualquer sistema, não importa quão complicado seja: *o potencial químico de cada componente deve ser igual em tôdas as fases do sistema.*

Fugacidade

Matemàticamente, a energia livre molar parcial tem a desvantagem de tender para o infinito negativo quando a concentração se torna infinitamente pequena. Para contornar esta dificuldade, convém, freqüentemente, usar uma outra medida da tendência de escape, chamada *fugacidade*, definida pela equação

$$\left(\frac{\partial \ln f_1}{\bar{F}_1}\right) = \frac{1}{RT} \tag{8-25}$$

onde f_1 é a fugacidade e $\bar{F}_1$ é a energia livre molar parcial. Podemos também exprimi-la sob a forma integrada:

$$\bar{F}_1 - \bar{F}_1' = RT \ln \frac{f_1}{f_1'} \tag{8-26}$$

onde F_1 e F_1' são as energias livres molares parciais e f_1 e f_1' são as fugacidades de uma substância a duas concentrações diferentes (ou, no caso de gases, a duas pressões diferentes). A fugacidade é, na realidade, uma espécie de pressão de vapor ideal e é igual à pressão de vapor quando êste se comporta como um gás ideal.

A relação entre fugacidade e pressão de vapor pode ser tornada mais clara por um argumento baseado na equação que nos dá a variação de energia livre com a pressão [Eq. (8-21)]. Uma expressão mais generalizada dessa variação é

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V \tag{8-27}$$

que descreve a variação para uma única substância e não para uma reação. Para o caso de 1 mol de um gás perfeito, RT/P pode ser substituída por V:

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \qquad (8\text{-}28)$$

À temperatura constante, isto pode ser considerado como uma derivada comum; se dP é deslocada para o lado direito da equação, a integração nos fornece

$$\int d\bar{F} = \int \frac{RT}{P} dP$$

$$\bar{F} - \bar{F}' = RT \ln \frac{P}{P'} \qquad (8\text{-}29)$$

Isto tem a mesma forma que a Eq. (8-26), indicando que a pressão de vapor pode ser usada como uma aproximação da fugacidade da mesma forma que um gás perfeito se aproxima do comportamento de um gás real.

O critério de equilíbrio pode ser expresso em têrmos de fugacidade bem como as outras medidas da tendência de escape: *existe um estado de equilíbrio quando, para cada componente, a fugacidade (ou a energia livre molar parcial, ou o potencial químico) são iguais em tôdas as fases do sistema.*

Atividade e Coeficiente de Atividade

Em soluções muito diluídas, a fugacidade de um soluto volátil torna-se igual à sua pressão de vapor e esta, por sua vez, é proporcional à sua concentração na solução (lei de Henry). Para expressar o desvio das soluções mais concentradas da lei de Henry, é conveniente utilizar *fugacidades relativas*, fugacidades referidas à fugacidade assumida num estado-padrão:

$$\bar{F} - \bar{F}^0 = RT \ln \frac{f}{f^0}$$

Esta equação é idêntica à Eq. (8-26), se F'_1 e f'_1 são definidos como os valôres destas quantidades num estado-padrão. O estado-padrão pode ser escolhido de maneiras diferentes para diferentes tipos de problemas. Para solutos, um estado-padrão conveniente é uma solução hipotética de concentração unitária que obedeça à lei de Henry. (Pràticamente, tôdas as soluções reais desviam-se consideràvelmente da lei de Henry quando as concentrações se aproximam de 1 M.) Neste caso, a relação f/f^0 é chamada a *atividade* do soluto. É evidente que a atividade está intimamente relacionada com a concentração; ela é, de fato, uma espécie de concentração idealizada, a concentração que poderíamos esperar se a solução obedecesse à lei de Henry em tôdas as concentrações. A relação entre atividade e concentração

$$\frac{a}{c} = \gamma$$

exprime até onde a solução se desvia da lei de Henry; é chamada de *coeficiente de atividade*. Embora os conceitos de atividade e coeficiente de atividade houvessem sido descritos aqui com relação a solutos voláteis, êles podem ser generalizados para solutos

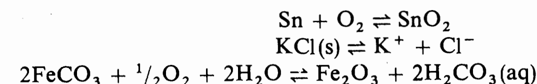
não-voláteis e para quaisquer tipos de solução. Encontramos êstes têrmos anteriormente ao discutir equilíbrios de solubilidade (Sec. 3-5).

Não há concordância de opinião quanto às unidades mais convenientes para atividade. Se a atividade de um soluto numa solução saturada fôsse definida da maneira como o foi na Sec. 3-5, como concentrações de equilíbrio extrapoladas para uma intensidade iônica igual a zero, a unidade mais apropriada seria a mesma usada para exprimir concentrações. No entanto, como a definição mais geral dada acima, a atividade se torna a relação entre duas fugacidades e daí deveria ser adimensional. Não há discrepância nas definições; elas podem ser fàcilmente reconciliadas ajustando as dimensões de fugacidade padrão ou de coeficiente de atividade. A maneira como estas quantidades são definidas é uma questão de opinião e pràticamente não há muita diferença entre uma e outra, uma vez que os valôres numéricos da atividade são os mesmos em cada caso, Neste livro, exprimiremos atividades em unidades de concentração, predominantemente em moles por litro, De um ponto de vista teórico, esta escolha não é muito boa, mas nos problemas geológicos isto não causa dificuldades e é muito mais fácil visualizar mol por litro do que números abstratos.

RESUMO. Os vários conceitos que introduzimos aqui são exaustivamente tratados nos livros de físico-química e de termodinâmica, e os valôres numéricos são apresentados em tabelas (veja referências no fim dêste capítulo). Para alguns problemas de geoquímica, os valôres numéricos são úteis, especialmente valôres dos coeficientes de atividade, mas para a maioria das discussões dêste livro, basta os significados qualitativos. Resumindo, as considerações mais importantes são: a idéia do equilíbrio químico pode ser visualizada em têrmos de tendências de escape, a tendência de cada constituinte de escapar de uma fase para outra; tendências de escape podem ser expressas quantitativamente por potenciais químicos (energias livres molares para substâncias puras, energias livres molares parciais para constituintes de soluções) ou por fugacidades; e o desvio das soluções do comportamento ideal pode ser expresso por coeficientes de atividade.

PROBLEMAS

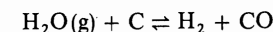
1. Utilizando os dados do Apêndice VIII, determine as variações de entalpia-padrão e de energia livre padrão para as seguintes reações a 25°C:



$$Sn + O_2 \rightleftharpoons SnO_2$$
$$KCl(s) \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$
$$2FeCO_3 + {}^1/_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2H_2CO_3(aq)$$

A fim de obter o equilíbrio, quais destas reações se processariam da forma como estão escritas, i.e., da esquerda para a direita? Qual delas é mais estável a temperaturas ordinárias em contato com o ar, estanho ou óxido de estanho? Hematita ou siderita?

2. Para a reação do gás de água,



$$H_2O(g) + C \rightleftharpoons H_2 + CO$$

o ΔH^0 a 25°C é + 31,4 kcal e a constante de equilíbrio K é $10^{-16,0}$. Calcular K para 100°C e 200°C, assumindo que ΔH é constante. Qual é a relação $(H_2)/(H_2O)$ em equilíbrio com 0,1 atm de CO nestas duas temperaturas?

3. A partir dos dados do Apêndice VIII, calcule as constantes de equilíbrio a 25°C e a 250°C para a reação



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Num gás vulcânico escapando através de uma fumarola a 600°C, espera-se que o nitrogênio exista principalmente sob a forma de amônia ou sob a forma de elemento livre?

4. A partir dos dados do Apêndice VIII, calcule o produto de solubilidade a 25°C para a reação



$$PbS \rightleftharpoons Pb^{++} + S^{=}$$

Qual seria a solubilidade do PbS em água pura se esta fôsse a única reação que estivesse ocorrendo? A solubilidade medida é 3×10^{-4} g/litro. Explique por que os dois valôres são tão diferentes entre si.

5. Para a reação $^1/_2H_2 + {}^1/_2Cl_2 \rightleftharpoons HCl$, a variação de energia livre como função da temperatura é dada pela equação

$$\Delta F(\text{cal}) = -21.770 + 0{,}99T \log T - 5{,}22T$$

Calcule a variação de energia livre e a constante de equilíbrio a 100°C e a 1.000°C e determine quanto H_2 e quanto Cl_2 estariam em equilíbrio com 1 atm de HCl nestas temperaturas.

6. Nas teorias de formação de veios de sulfetos, um fator crítico é a quantidade de $S^{=}$ livre presente nas soluções dos veios. A concentração dêste íon resultante da ionização do H_2S seria maior ou menor a 100°C do que a 25°C? Calcule a variação nas duas constantes de ionização do H_2S entre estas temperaturas.

7. Freqüentemente é sugerido que as soluções que transportam e depositam sulfetos metálicos são alcalinas. A temperaturas ordinárias, a galena se dissolveria de forma apreciável numa solução alcalina formando $Pb(OH)_3^-$? (Nesta e noutras questões semelhantes, assuma que uma solução "apreciável" significa uma concentração de, pelo menos, $10^{-5}M$ que, para a maioria dos metais mais comuns, equivale a aproximadamente 1 ppm.)

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. Êsse livro supõe um conhecimento prévio de físico-química e apresenta muitas aplicações de equações termodinâmicas a problemas geológicos. O apêndice relaciona entalpias, entropias e energias livres padrões para muitas substâncias de interêsse geológico.

HUTCHINSON, E., *Physical Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1962. Um livro-padrão de físico-química, contendo um bom tratamento resumido de termodinâmica.

KUBASCHEWSKI, O., e E. L EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, 3.ª ed., Pergamon Press, New York, 1958. As tabelas no apêndice apresentam muitas constantes físicas, incluindo entalpias e entropias padrões para substâncias de interêsse nos processos metalúrgicos. A lista de compostos inclui muitos de interêsse geológico. Uma das tabelas apresenta constantes empíricas para calcular energias livres a altas temperaturas. O livro também apresenta um certo número de exemplos resolvidos de cálculos termoquímicos.

LATIMER, W. M., *Oxidation Potentials*, 2.ª ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1952. Por muitos anos, a coleção mais utilizada de dados termodinâmicos, porém, hoje, é algo obsoleta e com erros tipográficos.

LEWIS, G. N. e M. RANDALL, *Thermodynamics*, 2.ª ed., revisada por K. S. Pitzer e L. Brewer, McGraw-Hill Book Company, New York, 1961. Um livro-padrão, contendo os fundamentos filosóficos da termodinâmica, demonstrações detalhadas de fórmulas e muitas aplicações.

MacWOOD, G. E. e F. H. VERHOEK, "How can you tell whether a reaction will occur?" *Jour. Chem. Educ.*, vol. 38, págs 334-337, 1961. Uma excelente discussão elementar do significado das funções termodinâmicas comuns; a explicação do difícil conceito de entropia é particularmente boa.

ROSSINI, F. D., D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE e I. JAFFE, "Selected values of chemical thermodynamic properties", [*U.S.*] *Natl. Bur. Standards Circ.* 500, 1952. Está sendo publicada em seções uma edição atualizada desta excelente compilação.

SIEVER, R., "Silica solubility, 0-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments", *Jour. Geology*, vol. 70 págs, 127-150, 1962. Êste artigo é a fonte dos dados utilizados na Sec. 8-2 para calcular a variação de entalpia durante a dissolução de quartzo em água.

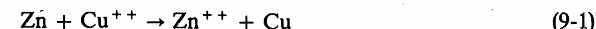
9 potenciais de oxidação e diagramas Eh-pH

Em adição às constantes de equilíbrio e à energia livre, existe um terceiro método para descrever a tendência de uma substância para reagir com outra. Êste método, chamado potencial de oxidação ou potencial de oxirredução, é utilizado sòmente para reações que envolvem processos de oxidação ou de redução. Para tais reações, êste é, geralmente, o método mais conveniente para obter as informações quantitativas desejadas.

9-1. POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO

Oxidação e Redução

A oxidação significa um aumento na valência positiva ou uma diminuição na valência negativa, e a redução é o oposto da oxidação. Quando, por exemplo, o zinco desloca o cobre numa solução de sulfato de cobre,



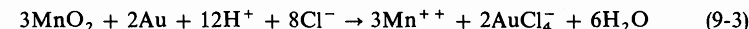
$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu \qquad (9\text{-}1)$$

o zinco é oxidado (sua valência muda de 0 para + 2) e o cobre é reduzido (+ 2 para 0). Quando o cloro desloca o bromo numa solução de brometo de sódio,



$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2 \qquad (9\text{-}2)$$

o cloro é reduzido (0 para − 1) e o bromo é oxidado (− 1 para 0). Quando o ouro é dissolvido pela ação do MnO_2 numa solução de ácido clorídrico,

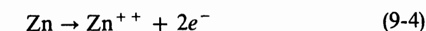


$$3MnO_2 + 2Au + 12H^+ + 8Cl^- \rightarrow 3Mn^{++} + 2AuCl_4^- + 6H_2O \qquad (9\text{-}3)$$

o manganês é reduzido (+ 4 para + 2) e o ouro é oxidado (0 para + 3). Em linguagem de elétrons, a oxidação pode ser descrita como uma perda e a redução como um recebimento de elétrons; por exemplo, na reação zinco-cobre, cada átomo de Zn perde dois elétrons para um íon cobre. Note-se que qualquer reação desta espécie deve envolver uma oxidação e uma redução e a mudança total de valências deve ser contrabalançada.

Reações de Elétrodos

Qualquer reação de oxirredução, pelo menos teòricamente, pode ser armada de tal forma que a transferência de elétrons de um elemento para outro dar-se-á ao longo de um fio metálico. Para a reação cobre-zinco, o arranjo é muito simples: pedaços dos dois metais são ligados por um fio e submersos numa solução de sulfato de cobre. O pedaço de zinco se dissolve lentamente, o cobre da solução deposita-se sôbre o pedaço de cobre metálico e uma corrente elétrica percorre o fio. O processo que se dá no elétrodo de zinco pode ser simbolizado



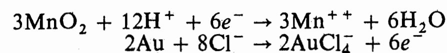
$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^- \qquad (9\text{-}4)$$

onde e^- indica um elétron. Os elétrons liberados percorrem o fio em direção ao elétrodo de cobre, onde são utilizados na reação



$$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad (9\text{-}5)$$

Reações dêste tipo, indicando os processos que ocorrem quando elétrons são produzidos ou consumidos num elétrodo, são chamadas *semi-reações* ou *reações de elétrodo.* A adição de duas semi-reações dá a reação completa de oxirredução; neste exemplo, a Eq. (9-5) somada à Eq. (9-4) dá a Eq. (9-1). Para uma ilustração mais complicada, as reações de elétrodos correspondentes à Eq. (9-3) são



$$3MnO_2 + 12H^+ + 6e^- \rightarrow 3Mn^{++} + 6H_2O$$
$$2Au + 8Cl^- \rightarrow 2AuCl_4^- + 6e^-$$

A diferença de potencial entre os elétrodos nesta célula de cobre-zinco pode ser medida se introduzirmos um galvanômetro no circuito. A grandeza da diferença de potencial depende de muitas variáveis, mas podemos fazer que a maioria delas permaneça constante. Assim, fixamos a concentração tanto do Cu^{++} como do Zn^{++} em $1M$; asseguramo-nos de que o metal dos elétrodos é puro e as superfícies estão limpas; fazemos que a corrente seja a menor possível. Nestas condições, a medição da diferença de potencial é reproduzível e pode ser comparada com diferenças de potencial medidas, de forma semelhante, em outras reações de oxirredução. (Não nos vamos deter nas dificuldades técnicas apresentadas por tais medições que, para certas reações, são grandes.)

Se prepararmos um cêrto número de células semelhantes à célula de cobre-zinco, com diversos metais em contato com soluções de íons metálicos, descobriremos que os metais podem ser ordenados numa série, de acôrdo com sua capacidade em deslocar um ao outro de uma solução e de acôrdo com a magnitude da diferença de potencial produzida pelos diversos pares de metais. Assim, o zinco desloca o cobre, o cobre desloca a prata e a prata desloca o ouro; a diferença de potencial numa célula de zinco-prata ou zinco-ouro é maior do que a diferença de potencial numa célula de zinco-cobre. Por outro lado, as reações reservas não ocorrem de forma apreciável: prata, colocada numa solução de sulfato de cobre ou de sulfato de zinco, não produz reação perceptível. Experiências desta espécie fornecem-nos a familiar série eletromotriz de metais, de acôrdo com a qual exprimimos as atividades químicas dos diversos metais em relação de um com outro.

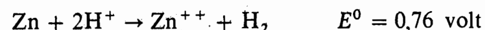
Potenciais Padrões

A fim de tornar a série eletromotriz quantitativa, é conveniente fixar uma diferença de potencial para cada semi-reação. Isto pode ser feito escolhendo uma determinada semi-reação como sendo a padrão e dando-lhe o valor arbitrário de potencial igual a zero; medimos as outras semi-reações comparando-as com a padrão. Uma escolha conveniente é o par de hidrogênio



$$^1/_2H_2 \rightarrow H^+ + e^- \qquad E^0 = 0{,}00 \text{ volt}$$

Se montarmos a célula tendo o zinco como um dos elétrodos e o hidrogênio como outro (fazendo o hidrogênio borbulhar a 1 atm de pressão sôbre uma barra de platina) e usando uma solução contendo $1M$ de H^+ e $1M$ de Zn^{++}, obteremos uma diferença de potencial para a reação completa



$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2 \qquad E^0 = 0{,}76 \text{ volt}$$

e usamos êste número como o potencial para a reação do elétrodo de zinco



$$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}76 \text{ volt}$$

Não há maneira de medir êstes potenciais para as semi-reações, independentemente. Obtemos êstes valôres sòmente por diferenças entre pares de semi-reações de forma que os números obtidos nada mais são do que voltagens relativas comparadas com a do elétrodo de hidrogênio.

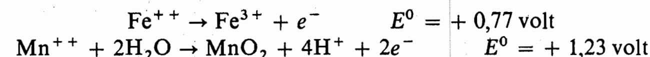
Tanto os potenciais de elétrodo quanto as diferenças de potencial para reações completas são designados pelo símbolo E. O símbolo E^0 indica potenciais *padrões* ou diferenças de potencial, para reações que se dão a 25°C com tôdas as substâncias a atividades unitárias, i. e., os gases a 1 atm de pressão, e as substâncias dissolvidas a 1 mol/litro.

Os potenciais-padrão de elétrodo, para as reações de interêsse geológico, estão relacionados no Apêndice IX. Devem-se notar diversos pormenores quanto ao arranjo nessa tabela. Cada semi-reação está indicada com a forma reduzida do elemento no lado esquerdo e a forma oxidada do elemento no lado direito. Os agentes redutores fortes aparecem perto do tôpo da tabela e os agentes oxidantes fortes na parte inferior. Algumas reações seguem caminhos diferentes em soluções ácidas e em soluções básicas, uma vez que certos precipitados e íons complexos são estáveis num tipo de solução mas não em outro; daí se torna necessário introduzir uma tabela auxiliar para as soluções que acontecem sòmente num meio alcalino. Os símbolos + e − assinalados às voltagens são puramente arbitrários e, infelizmente, não existe unanimidade de opinião entre os químicos a êste respeito. Neste livro, adotaremos a prática corrente na literatura geoquímica, indicando as voltagens mais redutoras que as do elétrodo de hidrogênio como sendo negativas e as mais oxidantes como positivas. Isto não está de acôrdo com o arranjo de muitos livros básicos de química (por exemplo, Latimer e Butler, indicados como referência no fim dêste capítulo).

Uso da Tabela de Potenciais de Oxidação

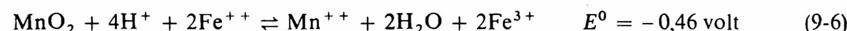
Qualitativamente, a tabela nos indica, a uma simples passada de olhos, quais reações são possíveis e quais reações são impossíveis. A forma reduzida de cada par reagirá com a forma oxidada de cada par que esteja mais *abaixo*, mas não com a forma oxidada de um par que esteja acima. Assim, o Pb reduzirá a Ag^+, mas não o Al^{3+}. Duas reações que estejam próximas na tabela alcançarão o equilíbrio com tôdas as substânciais presentes em quantidades apreciáveis; assim, o chumbo e o estanho metálicos são estáveis em contato com uma solução contendo quantidades consideráveis de Pb^{++} e Sn^{++}. Evidentemente, tôdas as reações possíveis indicadas na tabela são processos de equilíbrio. Quando dizemos que "o Pb não reduzirá o Al^{3+}", isto significa, mais precisamente, que o Pb reagirá até que se forme uma quantidade muito pequena de Pb^{++}, mas a relação $(Al^{3+})/(Pb^{++})$ é muito grande no equilíbrio.

Para obtermos o valor quantitativo da diferença de potencial para uma dada reação, basta subtrair uma semi-reação da outra e subtrair as voltagens correspondentes. Cada reação deve ser multiplicada por um coeficiente tal que torne as variações de elétrons iguais, pois não podem resultar elétrons livres de uma reação global. *No entanto, as voltagens não são multiplicadas pelos coeficientes*; contràriamente ao que acontece com as energias livres e entalpias, as voltagens são apenas uma medida de potencial e não variam com a quantidade de substância presente. Por exemplo, para determinarmos o potencial da oxidação do Fe^{++} pelo MnO_2 numa solução ácida, examinamos as duas reações de elétrodo



$$Fe^{++} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad E^0 = +0{,}77 \text{ volt}$$
$$Mn^{++} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \qquad E^0 = +1{,}23 \text{ volt}$$

A fim de equilibrar a variação de elétrons, multiplicamos a semi-reação do ferro por 2 e depois subtraímos a semi-reação do manganês. O potencial-padrão para a reação global é obtido subtraindo os potenciais das semi-reações sem multiplicar a primeira por dois:



$$MnO_2 + 4H^+ + 2Fe^{++} \rightleftharpoons Mn^{++} + 2H_2O + 2Fe^{3+} \qquad E^0 = -0{,}46 \text{ volt} \tag{9-6}$$

A convenção referente aos símbolos + e − significa que a reação que ocorre espontâneamente deve ter uma voltagem negativa e aquela que requer energia externa, uma voltagem positiva.

9-2. RELAÇÃO ENTRE POTENCIAL DE OXIDAÇÃO E ENERGIA LIVRE

Uma vez que a diferença de potencial para uma dada reação, calculada a partir dos dados do Apêndice IX, é uma medida de quão longe a mistura de reação encontra-se do equilíbrio, ela deve, evidentemente, estar relacionada com a variação de energia livre. A relação é muito simples

$$\Delta F = nfE \tag{9-7}$$

onde n é o número de elétrons que migram de um átomo para outro e f é a constante de Faraday. Esta constante é um número tal que, multiplicado pela voltagem, dá-nos a energia; a forma mais comum para esta constante é 96.500 coulombs, sendo a energia correspondente expressa em volt-coulombs ou joules. Em nosso caso, necessitamos que a energia seja expressa em calorias, e o valor de f é, então, 23.066 cal/volt (ou 23,1 kcal/volt). Por exemplo, a variação de energia livre na reação manganês-ferro que acabamos de discutir é

$$\Delta F^\circ = nf\,E^\circ = 2 \times 23{,}1(-0{,}46) = -21{,}2 \text{ kcal}$$

Êste valor está bem próximo do número −21,1 kcal, que é obtido somando-se as energias livres de formação pelo método habitual. Note-se que uma diferença de potencial de meio volt corresponde a uma variação bastante grande de energia livre.

Devemos encarecer mais uma vez que as energias livres dependem da maneira como as equações são escritas — i. e., se os coeficientes são duplicados ou triplicados ou divididos por dois — o que não acontece com os potenciais. Na Eq. (9-7), a diferença é reajustada pelo fator n que, evidentemente, varia com o coeficiente.

Até agora mencionamos exclusivamente potenciais padrões, que são potenciais a atividades unitárias a uma temperatura de 25°C. Para determinarmos as diferenças de potencial em condições diferentes, utilizamos as relações deduzidas anteriormente para energias livres. Combinando as Eqs. (9-7) e (8-13), obtemos

$$E = \frac{\Delta F}{nf} = \frac{\Delta F^0}{nf} + \frac{RT}{nf}\ln\frac{[Y]^y[Z]^z\ldots}{[B]^b[D]^d\ldots}$$

$$= E^0 + \frac{2{,}303RT}{nf}\log\frac{[Y]^y[Z]^z\ldots}{[B]^b[D]^d\ldots} \tag{9-8}$$

uma expressão chamada equação de Nernst. Para reações a 25°C, a combinação das constantes antes do logaritmo é igual a 0,059/n, de forma que

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{[Y]^y[Z]^z\ldots}{[B]^b[D]^d\ldots} \tag{9-9}$$

Por exemplo, para determinar o potencial da reação manganês-ferro, [Eq. (9-6)], numa solução de pH = 3 e concentrações unitárias de outros íons,

$$E = -0{,}46 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[Mn^{++}]\,[Fe^{3+}]^2}{[H^+]^4[Fe^{++}]^2}$$

$$= -0{,}46 + 0{,}03\log\frac{1}{(10^{-3})^4}$$

$$= -0{,}46 + 12 \times 0{,}03 = -0{,}10 \text{ volt}$$

O pequeno valor negativo de E significa que a reação teria menos tendência em acontecer, como seria de se esperar, quando a concentração de um dos reagentes fôsse reduzida.

A relação entre o potencial de oxidação com a constante de equilíbrio para uma determinada reação pode ser formulada combinando as equações (9-7) e (8-15):

$$E^0 = \frac{\Delta F^\circ}{nf} = -\frac{2{,}303\,RT\log K}{nf} = -\frac{0{,}059}{n}\log K \tag{9-10}$$

Uma equação para calcular potenciais de oxidação a temperaturas diferentes de 25°C pode ser estabelecida combinando as Eqs. (9-7) e (8-12)

$$E = \frac{\Delta H - T\,\Delta S}{nf} \tag{9-11}$$

Esta equação sòmente pode ser utilizada para variações de temperatura onde tanto o ΔH como o ΔS possam ser considerados constantes. Para levar em conta a variação da diferença de entalpia, podemos combinar a Eq. (9-7) com a Eq. (8-19), mas a equação resultante tem uso limitado pois existem pouquíssimos dados sôbre os calores específicos dos íons.

Quais as vantagens que podem ser atribuídas aos potenciais de oxidação em relação às energias livres no tratamento dos problemas de equilíbrio? A vantagem principal é a conveniência: olhando-se uma tabela de potenciais de elétrodo, como a do Apêndice IX, pode-se ver imediatamente, sem fazer cálculos, apenas avaliando a distância entre duas semi-reações na tabela, se um determinado processo de oxirredução é viável e até onde se dará a reação. Quando há necessidade de uma avaliação mais quantitativamente, o cálculo envolve apenas dois números e não vários. Estas vantagens são contrabalançadas pelos fatos de que a tabela de semi-reações é mais complicada do que uma tabela de energias livres, e de que o uso de potenciais de elétrodo está limitado a reações de oxirredução.

9-3. POTENCIAIS DE OXIRREDUÇÃO

Uma outra vantagem dos potenciais de oxidação é sua utilidade no tratamento de problemas que se referem não a reações específicas mas às características gerais de oxidação e de redução de um ambiente geológico. É de conhecimento comum, por exemplo, que o enxôfre dissolvido se acha principalmente sob a forma de $SO_4^=$ nas águas do mar aberto, onde as condições são oxidantes e principalmente sob a forma de H_2S nas águas estagnadas do fundo das bacias fechadas. Os potenciais de oxidação tornam possível o refinamento de tais afirmações qualitativas, permitindo também estimar semi-quantitativamente que concentrações dos diversos íons e compostos de enxôfre podem existir nestes ambientes ou em ambientes com características intermediárias.

A capacidade de um meio natural de oxidar o enxôfre, ou causar qualquer outra oxidação ou redução, é medida por uma quantidade chamada de seu *potencial de oxirredução*. Experimentalmente, êle é determinado colocando um elétrodo inerte, geralmente platina, no ambiente – digamos, numa amostra da água do mar, no lôdo pantanoso ou no solo – e determinando a diferença de potencial entre a platina e um elétrodo de hidrogênio ou um outro elétrodo de potencial conhecido. Os potenciais de oxirredução da água do mar, por exemplo, variam entre + 0,3 volt para a água areada e – 0,6 volt para a água dos sedimentos do fundo que contém matéria orgânica. O têrmo potencial de oxirredução é usado por alguns geoquímicos também como um sinônimo de potencial de oxidação, aplicável a potenciais de semi-reações individuais bem como aos potenciais do ambiente. Em ambos os casos, usa-se o símbolo Eh.

Como exemplo, suponhamos que o potencial de oxirredução de uma amostra da água é de 0,5 volt e queremos saber qual a forma preponderante de ferro dissolvido neste ambiente. Se a solução é ácida, a escolha se resume entre Fe^{++} e Fe^{3+} (desprezando possíveis formas complexas). Vemos no Apêndice IX que o potencial padrão do par $Fe^{++} - Fe^{3+}$ é 0,77 volt. O potencial medido é mais redutor do que êste; daí pode-se esperar qualitativamente que o Fe^{++} é o íon principal. Para obter um valor quantitativo da relação Fe^{++}/Fe^{3+}, utilizamos a Eq. (9-9), substituindo E^0 por 0,77 e E por 0,5:

$$0{,}5 = 0{,}77 + \frac{0{,}059}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]}$$

$$\log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]} = -\frac{0{,}27}{0{,}059} = -4{,}58$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{++}]} = 10^{-4{,}58} = 2{,}6 \times 10^{-5}$$

Assim, nesta água, a concentração de Fe^{++} é quase 40.000 vêzes maior que a do Fe^{3+}.

O potencial de oxirredução é, em muitos aspectos, análogo ao pH. Êle mede a capacidade de ambiente em fornecer elétrons a um agente oxidante, ou em retirar elétrons de um agente redutor, da mesma forma que o pH de um ambiente mede sua capacidade de fornecer prótons (íons de hidrogênio) a uma base ou de retirar prótons de um ácido. Numa solução complexa, como a água do mar ou a água num solo, o potencial de oxirredução é determinado por um número de reações, da mesma forma que o pH é determinado pelo efeito combinado do sistema dióxido de carbono, pelo

sistema do ácido bórico e vários ácidos orgânicos. As reações específicas são de difícil identificação e são menos importantes do que a capacidade global do ambiente em manter os seus Eh e pH constantes quando se adicionam pequenas quantidades de matérias estranhas.

Infelizmente, não se pode determinar os potenciais de oxirredução na natureza tão simples e exatamente como pode parecer na discussão acima. A dificuldade está na lentidão de algumas das reações que determinam os potenciais de oxirredução, de maneira que as leituras instantâneas feitas com o elétrodo de platina não mostram a verdadeira diferença de potencial de equilíbrio. Isto é particularmente verdadeiro para as reações que envolvem oxigênio, as quais, evidentemente, incluem muitas das reações de oxidação mais importantes que ocorrem na natureza. A maioria das reações, nas quais oxigênio desempenha um papel, dão-se em etapas e uma dessas etapas é muito lenta. Conseqüentemente, os potenciais medidos em ambientes contendo oxigênio são, geralmente, mais baixos do que os valôres de equilíbrio e não existe uma maneira simples de aplicar um fator de correção. Isto significa que a maioria das medições do pontecial de oxirredução feitas na natureza fornece-nos sòmente informações qualitativas ou semi-quantitativas. Servem, no entanto, para fazer cálculos baseados nos valores medidos e em potenciais teóricos, pois êstes cálculos podem, pelo menos, estabelecer limites aos processos que podemos esperar nos meios naturais.

9-4. LIMITES DE pH E Eh NA NATUREZA

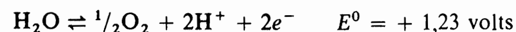
A fim de fazer previsões sôbre os processos geológicos, necessitamos, pelo menos, ter uma idéia aproximada dos limites entre os quais se econtram os valôres de Eh e pH na natureza. Êstes limites serão, òbviamente, mais restritos do que aquêles com os quais o químico está habituado a lidar no laboratório.

Os limites do pH foram mencionados em discussões anteriores. As soluções de acidez mais alta encontradas na natureza são aquelas formadas pela dissolução dos gases vulcânicos e pela climatização de minérios contendo pirita. Em certos pontos, tais soluções podem atingir valôres de pH inferiores a zero (acididades maiores do que $1N$). As acididades desta magnitude são ràpidamente reduzidas por reação com rochas adjacentes e as rochas são, com isto, dràsticamente alteradas, como é evidenciado pelas zonas branqueadas e porosas encontradas perto de fumarolas, fontes quentes, depósitos de minerais piríticos e outros. Após tempo suficiente, o contato com rochas ordinárias de silicato ou carbonato neutralizará completamente tais soluções. A neutralização é geralmente impedida pela solução de dióxido de carbono da atmosfera e pelos ácidos orgânicos formados pela matéria orgânica em decomposição; êstes dois são a fonte de acidez na maioria das águas quase superficiais, dando valôres de pH geralmente entre 5 e 6. Valôres mais baixos do pH são encontrados nos horizontes A de solos pedalféricos, especialmente podzols, onde se encontram, às vêzes, valôres até de 3,5. Não levando em consideração os possíveis extremos, podemos estabelecer razoàvelmente o número 4 como o limite inferior habitual dos ambientes naturais.

No outro extremo da escala, uma água não contendo CO_2 e em contato com rochas de carbonatos pode alcançar, por hidrólise, um pH de aproximadamente 10 e, em contato com alguns silicatos, 11. Encontram-se valôres ainda mais altos em bacias desérticas, onde a cristalização fracionada e a dissolução fracionada segregaram sais alcalinos tais como carbonato de sódio e borato de sódio. Mas a maioria das águas superficiais sofre contato suficiente com a atmosfera para impedir tão altas alcalinidades

e um limite superior razoável para o pH na maioria dos ambientes quase superficiais é aproximadamente 9.

O agente oxidante mais forte habitualmente encontrado na natureza é o oxigênio da atmosfera. Agentes mais fortes do que êste não podem se manter pois êles reagiriam com a água liberando oxigênio. Assim, o limite superior dos potenciais de oxirredução é definido pela reação



$$H_2O \rightleftharpoons {}^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = +\,1{,}23 \text{ volts}$$

O potencial desta semi-reação depende, evidentemente, do pH, como se vê pela equação

$$E = +\,1{,}23 + 0{,}03 \log [O_2]^{1/2}[H^+]^2$$

Como concentração normal de O_2, podemos tomar 0,2 atm, uma vez que o oxigênio compõe cêrca de um quinto da atmosfera em volume. Daí

$$\begin{aligned} Eh &= +\,1{,}23 + 0{,}03 \log(0{,}2)^{1/2} + 0{,}059 \log [H^+] \\ &= +\,1{,}22 - 0{,}059\,pH \qquad (9\text{-}12) \end{aligned}$$

A demora da reação ("efeitos de sobrevoltagem") deveria tornar possível a existência local e temporária de agentes oxidantes mais fortes. Na realidade, os potenciais de oxidação medidos na natureza estão sempre abaixo dêste limite, de forma que a equação empírica

$$Eh = 1{,}04 - 0{,}059\,pH$$

é um limite superior mais realista (Baas Becking e outros, 1960). A discrepância significa, provàvelmente, que as reações de oxidação envolvendo O_2 têm mecanismos mais complicados, possivelmente com uma etapa intermediária na qual traços de peróxido de hidrogênio agem como intermediários (Sato, 1960).

De forma análoga, os agentes redutores limitam-se a substâncias que não reagem com a água; neste caso, a reação resultaria numa liberação de hidrogênio. O potencial de oxirredução limite é o da reação do elétrodo de hidrogênio



$$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0{,}00 \text{ volt}$$

para a qual

$$\begin{aligned} E &= 0{,}00 + 0{,}03 \log [H^+]^2 - 0{,}03 \log [H_2] \\ &= -0{,}059\,pH - 0{,}03 \log [H_2] \end{aligned}$$

Como a pressão do gás hidrogênio nos ambientes quase superficiais não pode exceder 1 atm, o máximo potencial de redução em presença de água seria

$$Eh = -\,0{,}059\,pH - 0{,}03 \log (1) = -\,0{,}059\,pH \qquad (9\text{-}13)$$

Podemos conceber condições locais que permitam reações redutoras mais fortes, particularmente dentro de massas de material orgânico (carvão ou petróleo) sem contato com água.

9-5. DIAGRAMAS Eh – pH

Os limites habituais de Eh e pH que acabamos de discutir podem ser representados gràficamente com os valôres de Eh como ordenadas e os valôres de pH como abscissas

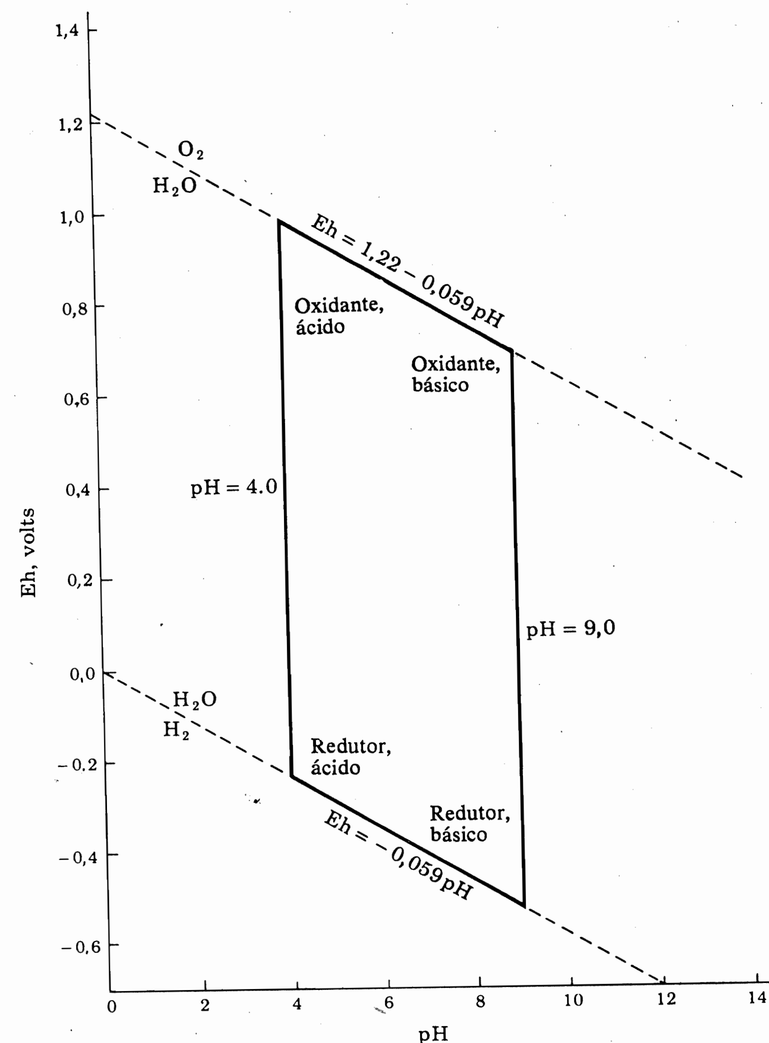


FIG. 9-1. *Modêlo de diagramas Eh-pH. O paralelogramo contorna os limites usuais de Eh e pH encontrados em condições próximas da superfície.*

(Fig. 9-1). O gráfico pode ser então utilizado para indicar os potenciais de outros processos de oxirredução, a fim de determinar as condições sob as quais êstes processos poderiam se dar na natureza.

Por exemplo, a Fig. 9-2 mostra o método de diagramar algumas das reações de oxidação do ferro. Consideremos primeiramente o par



$$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad E^0 = +\,0{,}77 \text{ volt}$$

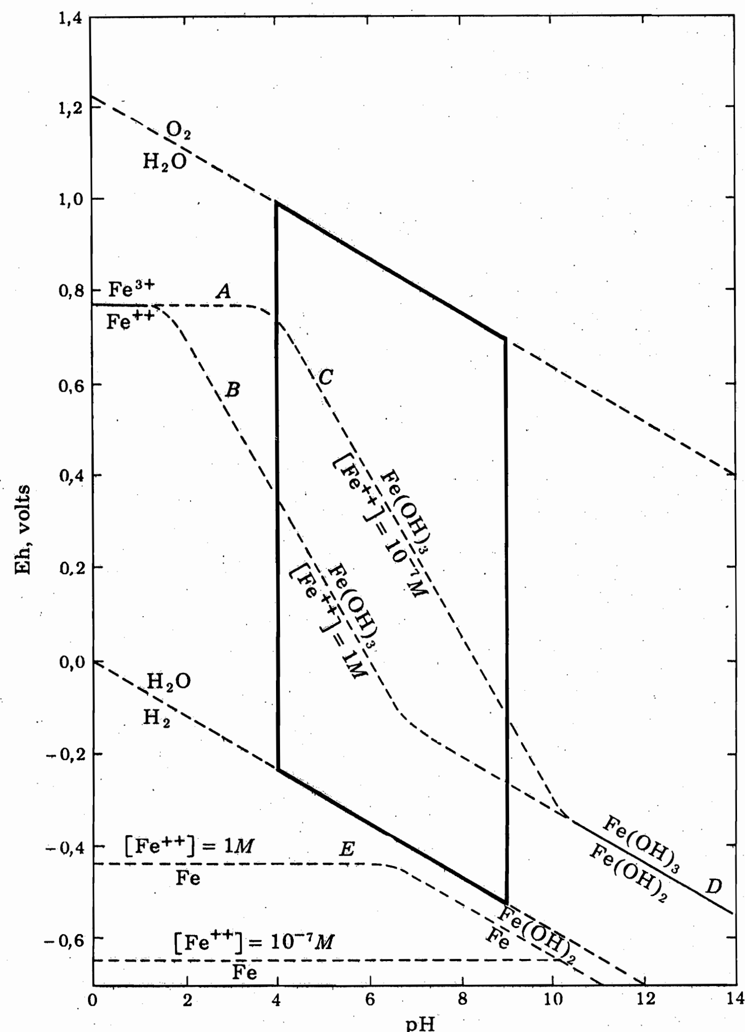


FIG. *9-2. Diagrama Eh-pH para íons simples e hidróxidos de ferro a 25°C.*

Esta reação é independente do pH, desde que nem o H^+ nem o OH^- apareçam na equação, de modo que seu potencial pode ser representado como uma linha horizontal (A). Para qualquer par de valôres Eh-pH acima da linha, a relação $[Fe^{3+}]/[Fe^{++}]$ é maior que 1 e, para qualquer par abaixo da linha menor que 1. A linha não pode ser muito prolongada no diagrama porque o $Fe(OH)_3$ precipita para valôres do pH

próximos de 3 (dependendo o valor exato da concentração total de ferro). Para valôres do pH maiores do que 3 a reação de elétrodo simples pode ser substituída por



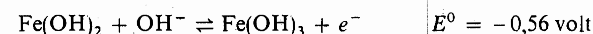
$$3H_2O + Fe^{++} \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- \qquad E^0 = +1{,}06 \text{ volts}$$

Aqui a relação entre o Eh e o pH é dada por

$$E = E^0 + 0{,}059 \log \frac{[H^+]^3}{[Fe^{++}]}$$

$$\begin{aligned} Eh &= 1{,}06 - 0{,}177\,pH \text{ para concentração de } Fe^{++} \text{ de } 1M \\ &= 1{,}47 - 0{,}177\,pH \text{ para concentração de } Fe^{++} \text{ de } 10^{-7}M \end{aligned}$$

Estas equações estão representadas pelas linhas tracejadas (*B* e *C*) na Fig. 9-2; é necessária mais que uma linha porque o potencial depende tanto de $[Fe^{++}]$ como de $[H^+]$. Finalmente, em soluções básicas, a principal semi-reação é



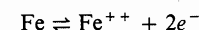
$$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e^- \qquad E^0 = -0{,}56 \text{ volt}$$

$$Eh = -0{,}56 + 0{,}059 \log \frac{1}{[OH^-]}$$

$$= +0{,}27 - 0{,}059\,pH$$

A linha correspondente (*D*) está representada no lado direito da Fig. 9-2.

O diagrama indica que a mudança de ferro ferroso para ferro férrico situa-se aproximadamente no centro da área representativa das condições naturais, de modo que seria de se esperar mudanças de um para outro com muita freqüência, dependendo de ligeiras alterações no pH ou no Eh do ambiente. Isto, òbviamente, está de acôrdo com as experiências cotidianas. Nós encontramos compostos reduzidos na camada superficial do solo e oxidados nas inferiores, compostos reduzidos nos sedimentos do fundo do mar e oxidados na própria água do mar etc. O diagrama indica também que a oxidação do ferro realiza-se de modo muito mais completa em solução alcalina do que em ácida, o que se ajusta com a observação de que ferro dissolvido está presente com freqüência, em quantidades maiores, nas correntes de água ligeiramente ácida do que na levemente alcalina água dos oceanos. O diagrama inclui também (linha *E*) o potencial da reação



$$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e^-$$

o qual se situa abaixo da área delimitando as condições naturais. Em outras palavras, não é de se esperar a presença de ferro metálico em condições sedimentárias porque sua presença exigiria um potencial de oxirredução muito baixo.

Os potenciais de algumas outras reações estão representados de maneira análoga na Fig. 9-3. Note que a linha para Au-$AuCl_4^-$ está próxima do tôpo da área demarcada, indicando que o ouro permanece metálico a não ser em ambientes fortemente ácidos e fortemente oxidantes; note que o cobre pode ocorrer tanto em solução como sob a forma de metal puro em ambientes sedimentários; notem também que o manganês é mais difícil de oxidar do que o ferro. Estas deduções são tôdas corroboradas pelas observações na natureza.

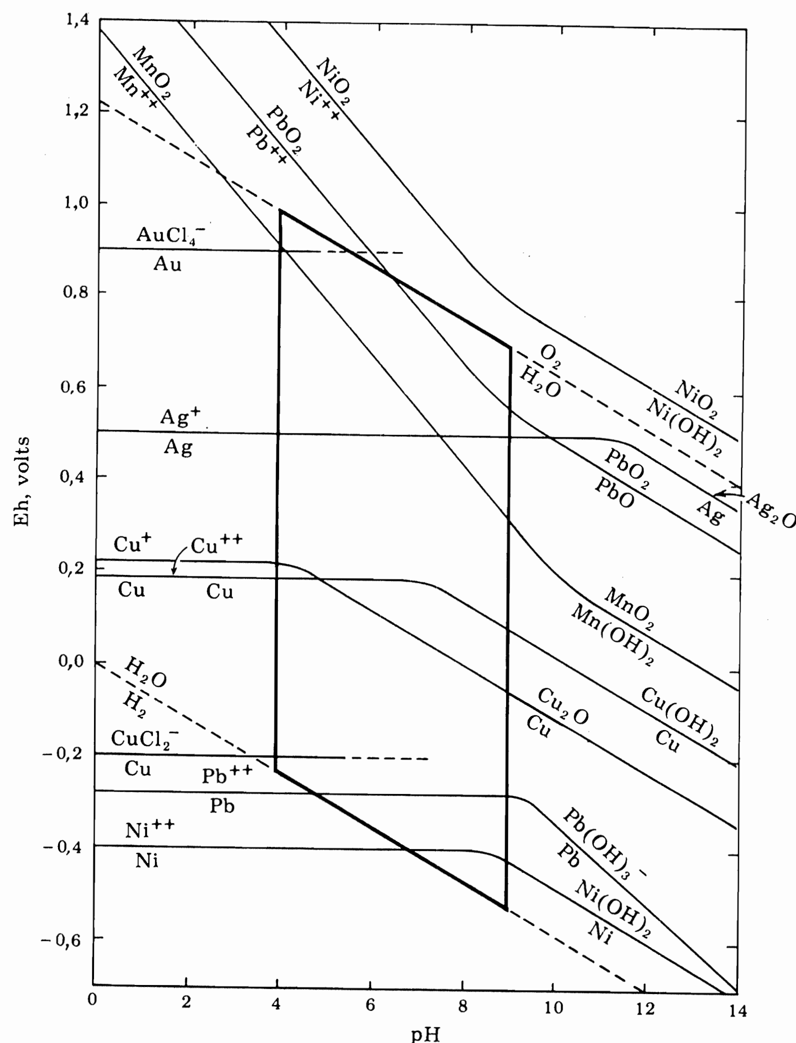
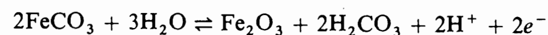


FIG. 9-3. *Diagrama Eh-pH para vários metais. Para atividade de Cl^- admitiu-se 1M e para a dos íons metálicos $10^{-5}M$.*

Os diagramas Eh-pH podem ser feitos geològicamente mais realistas representando as áreas de estabilidade para minerais específicos. Suponhamos que se pergunte, por exemplo, quais as condições Eh-pH sob as quais a siderita deposita de modo preferencial em hematita. A equação relacionando os dois minerais é



$$2FeCO_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 2H_2CO_3 + 2H^+ + 2e^-$$

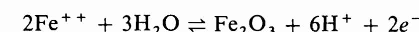
A partir das energias livres, calculamos o valor de E^0, $-0,37$ volt e, então, estabelecemos a equação para E a várias concentrações:

$$E = E^0 + 0,03 \log [H_2CO_3]^2[H^+]^2$$

$$Eh = 0,37 + 0,059 \log [H_2CO_3] - 0,059\ pH$$

Para qualquer concentração total de CO_2 dissolvido, H_2CO_3 é uma função apenas do pH (Fig. 2-2). Já que o Eh pode ser expresso como uma função (ainda que uma função mais complicada) do pH e a linha correspondente pode ser desenhada num gráfico Eh-pH para exprimir o equilíbrio entre a siderita e a hematita (linha *A*, Fig. 9-4). Outros minerais de ferro podem ser incluídos estabelecendo equações análogas e fazendo hipóteses razoáveis sôbre o enxôfre total dissolvido, sôbre a sílica total dissolvida etc. A Fig. 9-4 inclui hematita, siderita, magnetita e pirita para uma concentração assumida de enxôfre total (H_2S, HS^-, $S^=$ e $SO_4^=$) igual a $10^{-6}M$ e de carbonato (H_2CO_3, HCO_3, e $CO_3^=$) total igual a 1 *M*.

O diagrama nos fornece também um outro tipo de informação: a concentração de Fe^{++} ou do total $Fe^{++} + Fe^{3+}$ em equilíbrio com os diversos minerais em diferentes condições de Eh-pH. Isto se obtém estabelecendo equações para as reações de potencial de elétrodo tais como



$$2Fe^{++} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$$

$$E = E^0 + 0,03 \log \frac{[H^+]^6}{[Fe^{++}]^2}$$

O valor de E^0 pode ser calculado a partir das energias livres ou obtido de tabelas, e verificamos que êste valor é igual a 0,73 volt. Daí

$$Eh = 0,73 - 0,17\ pH - 0,059 \log [Fe^{++}]$$

Rearranjando a equação, obtemos $\log [Fe^{++}]$ como uma função de pH e de Eh

$$\log [Fe^{++}] = \frac{0,73 - 0,17\ pH - Eh}{0,0\,59}$$

Na área onde a hematita é um mineral de ferro estável, a hematita não pode precipitar a não ser que a concentração de Fe^{++} exceda os valôres dados pela equação acima. As linhas *B* e *C* na Fig. 9-4 dão duas soluções desta equação para uma atividade total do ferro dissolvido igual a $10^{-6}M$ e $10^{-4}M$. Para a área da siderita, a equação correspondente seria



$$FeCO_3 \rightleftharpoons Fe^{++} + CO_3^= \qquad K = 10^{-10,5}$$

donde

$$[Fe^{++}] = \frac{10^{-10,5}}{[CO_3^=]}$$

A concentração de $CO_3^=$ seria assim expressa como uma função do carbonato total e do pH e, por substituição, obteríamos os valôres de $[Fe^{++}]$. As linhas *D* e *E* na Fig. 9-4, que indicam as concentrações de equilíbrio do Fe^{++} para $10^{-6}M$ e $10^{-4}M$ na área da siderita são paralelas ao eixo dos Eh, uma vez que a equação não envolve oxidação ou redução.

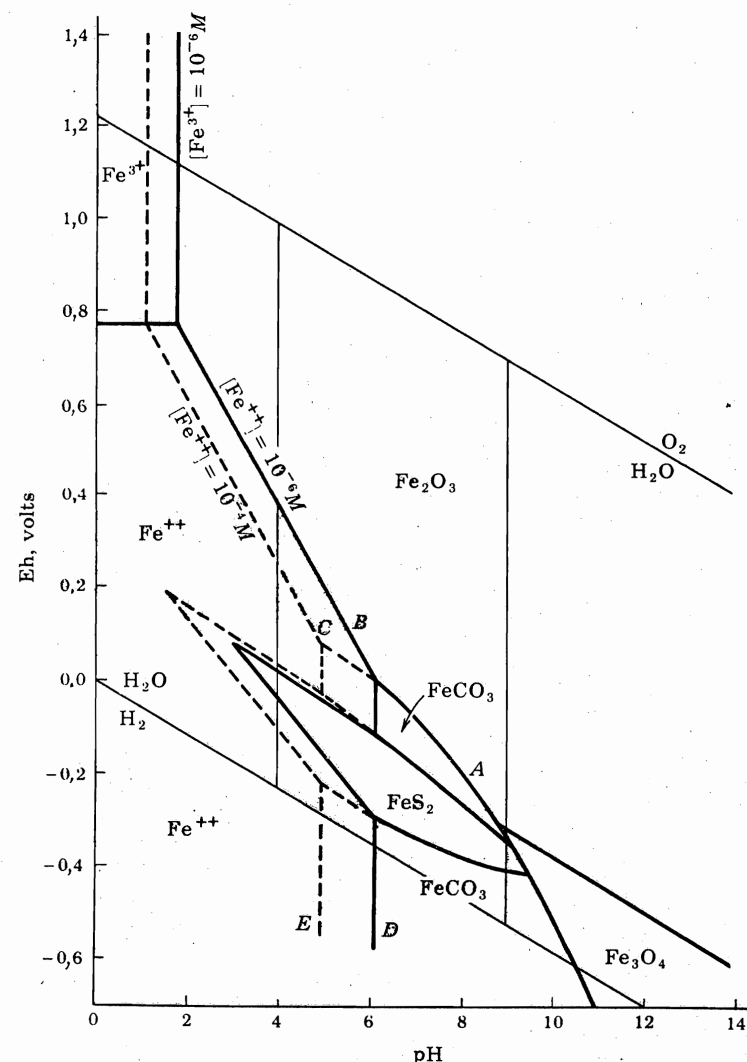


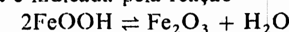
FIG. 9-4. *Diagrama Eh-pH indicando as áreas de estabilidade de minerais comuns de ferro. Atividade total do carbonato dissolvido, 1M, do enxôfre dissolvido, 10^{-6} M. As linhas de contôrno cheias, do lado esquerdo do diagrama, são para ferro dissolvido total = 10^{-6} M, as linhas tracejadas para 10^{-4} M. Conforme Garrels e Christ (1965), p. 224.*

As relações Eh-pH na Fig. 9-4 podem ser interpretadas da seguinte maneira: a hematita é um mineral de ferro estável em todos os ambientes forte ou moderadamente oxidantes. Nos ambientes redutores, o mineral estável poderá ser pirita, siderita ou magnetita, dependendo das concentrações de enxôfre e carbonato na solução. Nas

condições de carbonato total alto (1*M*) e enxôfre total ($10^{-6}M$), indicadas na Fig. 9-4, a siderita tem duas áreas de estabilidade separadas pela área da pirita e a magnetita é estável sòmente em contato com soluções básicas fortes. Se o carbonato dissolvido é mais baixo e o enxôfre dissolvido mais alto, a área da pirita expande-se até preencher quase completamente tôda a parte inferior do diagrama; pode aparecer um pequeno campo na extremidade inferior da gama de Eh natural onde pirrotita é estável. Se tanto o carbonato como o enxôfre são baixos, a área da magnetita estende-se até ambientes quase neutros. Tôdas as transições minerais, envolvendo oxidação, são favorecidas por soluções básicas de modo que, por exemplo, a hematita pode ser formada a partir da siderita como conseqüência de um aumento de pH ou de Eh. A ocorrência da siderita está pràticamente limitada a soluções neutras ou básicas; ela pode precipitar a partir de soluções fracamente ácidas sòmente se a concentração de ferro dissolvido é anormalmente alta. A maioria dos pares de minerais de ferro são conjuntamente estáveis dentro de estreitos limites de Eh e pH-magnetita-hematita, hematita-siderita, magnetita-siderita, siderita-pirita. Mesmo o par hematita-pirita, embora excluído pelo baixo enxôfre total, na Fig. 9-4, tem uma existência estável quando o teor de enxôfre é mais alto, Estamos suficientemente familiarizados com a maioria destas conclusões sob forma de deduções geológicas baseadas nas associações de minerais ferrosos encontrados na natureza, mas o diagrama serve para dar-lhes uma base química, tornando-as mais quantitativas.

Garrels e Christ, (1965), estudaram possíveis modificações da Fig. 9-4, variando as concentrações de enxôfre, carbonato e silicato, em profundidade. Um aspecto dos diagramas é de particular interêsse, uma vez que está em discordância com a literatura geológica mais antiga: a previsão de que, sob certas condições, a magnetita e a pirrotita podem ocorrer como minerais sedimentários. Diversos trabalhos recentes apresentaram evidências convincentes das raras ocorrências dêsses minerais como constituintes principais de sedimentos – uma notável confirmação de previsões feitas a partir de dados termodinâmicos.

Assim, um diagrama Eh-pH é uma ferramenta útil para sumarizar de forma quantitativa uma quantidade considerável de informações químicas e para fazer previsões sôbre reações e associações entre minerais sedimentários. O uso do diagrama está sujeito às habituais limitações encontradas quando aplicamos a química quantitativa a problemas geológicos, limitações estas impostas por: (1) o maior número de variáveis nas situações geológicas e (2) a hipótese do equilíbrio. A natureza das limitações está finamente ilustrada pela Fig. 9-4. Esta figura apresenta relações entre minerais ferrosos em têrmos de duas variáveis, acidez e potencial de oxidação. São dados valôres arbitrários a duas outras variáveis geològicamente importantes, as concentrações das várias espécies de carbonatos e enxôfre na solução. Para indicar a variação em função de qualquer uma destas duas últimas variáveis seria necessário construir um diagrama tridimensional, com o enxôfre total ou carbono total no terceiro eixo; mas os diagramas tridimensionais não são fàcilmente utilizáveis e é mais fácil indicar as relações construindo diversos diagramas bidimensionais, cada um dêles com valôres fixos de carbono e enxôfre. Para têrmos um quadro químico completo do ferro nos sedimentos, teríamos necessidade de diagramas adicionais que indicassem o efeito de outras variáveis tais como silicatos e fosfatos dissolvidos. Uma notável omissão do diagrama é uma área para a goethita (um constituinte principal da limonita), que é certamente um mineral de ferro importante nos sedimentos; sua relação com a hematita é indicada pela reação



$$2FeOOH \rightleftharpoons Fe_2O_3 + H_2O$$

A estabilidade relativa dos dois minerais depende, evidentemente, da pressão de vapor (ou atividade) da água, que seria uma variável a mais no já sobrecarregado diagrama. No entanto, mesmo que esta variável fôsse representada, os resultados não seriam realistas pois a reação hematita-goethita é muito lenta e a consecução do equilíbrio não pode ser assegurada; parece mais conveniente não considerar esta reação e notar simplesmente que a área da limonita num diagrama Eh-pH é, aproximadamente, a mesma que a da hematita. Além destas variáveis tôdas, devemos ainda mencionar a pressão e a temperatura; os diagrams Eh-pH são normalmente elaborados para 25°C e para uma pressão total de 1 atm; é claro que os limites de suas áreas serão deslocados se qualquer uma destas variáveis mudar.

A lista de pré-requisitos para o uso dos diagramas Eh-pH ainda não terminou. Devemos notar, por exemplo, que as áreas de estabilidade na Fig. 9-4 foram estabelecidas para compostos puros de ferro. A substituição isomórfica do ferro por outros metais é freqüente, em particular magnésio e manganês na siderita e na magnetita, e estas impurezas alteram os limites das áreas. As concentrações de Fe^{++} e Fe^{3+} são corretas, mas, para uma maior precisão, elas deveriam ser suplementadas com os outros íons de ferro: $FeOH^+$, $FeOH^{++}$, $Fe(OH)_2^+$; acontece que, neste caso, estas substâncias são desprezíveis, em comparação com os íons simples. Finalmente, variações de um mineral de ferro para outro são bastante lentas, de forma que acontece de um composto persistir metastàvelmente sob condições tais que as relações de equilíbrio indicadas no diagrama não permitiriam tal acontecimento.

Com tôdas estas limitações e restrições, serão os diagramas Eh-pH compensadores, para fins geológicos, considerando-se o tempo e o esfôrço necessários para construí-los? Esta mesma pergunta pode ser feita a respeito de qualquer representação quantitativa de relações geológicas baseadas em dados de laboratório para compostos simples e soluções. A resposta deve ser dada pela experiência: será que os diagramas resumem realìsticamente as observações geológicas e conduzem a previsões que podem ser verificadas por comparação com as ocorrências de campo? No caso dos diagramas Eh-pH a resposta é um "sim" com restrições. Êste tipo de gráfico é cada vez mais usado na literatura moderna para indicar relações químicas na climatização e sedimentação, mas a equivalência com as observações geológicas está longe de ser perfeita.

PROBLEMAS

1. Na medida do possível, ordene os compostos abaixo segundo, (*a*) pH decrescentes, (*b*) Eh decrescentes. Quando a ordenação fôr ambígua, explique por quê.

   A. Água marinha próxima à superfície, nos trópicos.

   B. Água do solo do horizonte A de um podzol.

   C. Água de um vale temporário no Vale da Morte.

   D. Água do solo do horizonte A de um tchernoziem.

   E. Água de um lago no estado de New York.

   F. Água de um riacho que drena uma área xistosa contendo abundância de pirita.

   G. Água de um pântano no norte do Canadá.

2. Qual dos compostos abaixo pode ser formado, continuando a existir em ambientes quase superficiais? Para aquêles que não podem apresente justificativas para sua resposta.

$Ca(OH)_2$	MnO_4^-	$CoCl_3$	Ag
UO_2^{++}	K_2S	H_2CO_3	SiO
$SO_4^=$	Zn	Al^{3+}	Mn

3. Num diagrama pH-Eh, como o da Fig. 9-3, desenhe as curvas para as seguintes semi-reações:

   (*a*) $I^- - IO_3^-$

   (*b*) $Cr^{3+} - Cr_2O_7^=$ e $Cr(OH)_3 - CrO_4^=$

   (*c*) $Sn - Sn^{++}$ e $Sn - Sn(OH)_3^-$

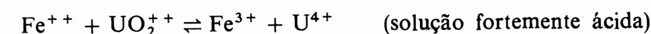
   (*d*) $V^{3+} - VO^{++}$ e $V(OH)_3 - VO(OH)_2$

   (*e*) $H_2S - S$, $HS^- - S$ e $S^= - S$

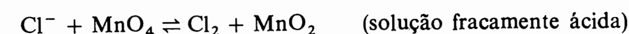
   (*f*) $H_2SO_3 - SO_4^=$ e $SO_3^= - SO_4^=$

   Onde fôr necessário assumir uma concentração para algum íon que não seja H^+ e OH^-, use $10^{-5}M$.

4. Complete e estabeleça o equilíbrio para as reações de oxidação-redução que se seguem. (Um método para estabelecer o equilíbrio está indicado no Apêndice X.)



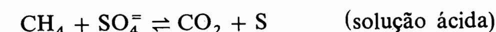
$Fe^{++} + UO_2^{++} \rightleftharpoons Fe^{3+} + U^{4+}$ (solução fortemente ácida)



$Cl^- + MnO_4 \rightleftharpoons Cl_2 + MnO_2$ (solução fracamente ácida)

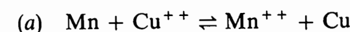


$V(OH)_3 + O_2 \rightleftharpoons VO_4^{-3}$ (solução alcalina)

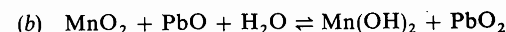


$CH_4 + SO_4^= \rightleftharpoons CO_2 + S$ (solução ácida)

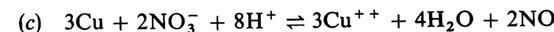
5. A partir dos dados do Apêndice IX, determine E^0 e calcule ΔF^0 para as seguintes reações:



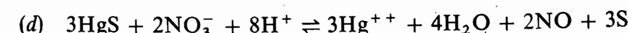
(*a*) $Mn + Cu^{++} \rightleftharpoons Mn^{++} + Cu$



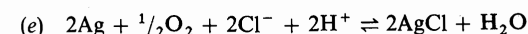
(*b*) $MnO_2 + PbO + H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + PbO_2$



(*c*) $3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Cu^{++} + 4H_2O + 2NO$



(*d*) $3HgS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3Hg^{++} + 4H_2O + 2NO + 3S$



(*e*) $2Ag + {}^1/_2O_2 + 2Cl^- + 2H^+ \rightleftharpoons 2AgCl + H_2O$

6. Numa água lacustre com um pH de 5 e um potencial de oxirredução de + 0,30 volt, que concentração de íon cúprico poderia existir em contato com cobre metálico?

7. Qual deveria ser o potencial de oxirredução de um ambiente para que as concentrações de Fe^{++} e Fe^{3+} fôssem iguais?

8. As perguntas seguintes referem-se à Fig. 9-4:

(*a*) Descreva a seqüência de minerais de ferro que se formam a partir de uma solução com Eh constante a – 0,2 volt quando o pH aumenta lentamente a partir de um valor inicial de 4?
(*b*) Descreva a seqüência dos produtos da oxidação da siderita em contato com uma solução cujo pH é mantido em 9 enquanto ocorre a oxidação.
(*c*) O íon férrico simples Fe^{3+} desempenha algum papel em soluções comuns quase superficiais? Em que tipos de ambientes geológicos pode sua concentração tornar-se apreciável?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

BAAS BECKING, L. G. M., I. R. KAPLAN e D. MOORE, "Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potencials", *Jour. Geology*, vol. 68, págs. 243-284, 1960. Uma completa tabulação das medidas registradas de Eh e pH nos meios naturais e uma discussão dos fatôres que limitam estas variáveis em diferentes situações geológicas.
BARNES, I. e W. BACK, "Geochemistry of iron-rich ground water of southern Maryland", *Jour. Geology*, vol. 72, págs. 435-447, 1964. Um bom exemplo de recentes medições cuidadosas de Eh e pH em ambientes naturais.
BUTLER, J. N., *Ionic Equilibrium, a Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1964. Os Capítulos 1 e 14 apresentam uma boa e resumida discussão dos equilíbrios de oxirredução do ponto de vista químico.
GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Sclutions, Minerals, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, Incorporated, New York, 1965. Esta é a referência-padrão sôbre medições e utilização dos potenciais de oxidação para aplicações geológicas. O livro contém muitos diagramas Eh-pH e dá exemplos detalhados indicando como os diagramas são construídos e interpretados.
LATIMER, W. M., *Oxidations Potentials*, 2.ª ed., Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J., 1952. Embora atualmente obsoleto, êste livro continua uma fonte conveniente de dados sôbre potenciais de oxirredução.
SATO, M., "Geochemical environments in terms of Eh and pH", *Econ. Geology*, vol. 55, págs. 928-961, 1960. Provas experimentais de que o limite superior de potenciais de oxidação na natureza é determinado por uma etapa de contrôle de regime envolvendo peróxido de hidrogênio em lugar de ser determinado pela oxidação da água.
SILLÉN, L. G., "Stability constants of metal-ion complexes, Sec. I: Inorganic ligands", *Chem. Soc. London Spec. Pub.* 17, 1964. A compilação mais completa e mais atualizada de potenciais de oxirredução.

10 oxidação e redução na sedimentação

Com uma compreensão prévia das relações de energia em reações químicas, retornamos agora a algumas questões não respondidas em discussões anteriores sôbre processos sedimentários. Aqui, nossos interêsses serão os elementos que sofrem oxidação e redução durante a sedimentação, em complemento às reações de hidrólise e precipitação que consideramos prèviamente. Os três elementos mais abundantes dentre êstes e aquêles nos quais êste capítulo está primordialmente interessado são o ferro, o manganês e o enxôfre. Nós deveríamos adicionar o carbono a esta lista, pois êle também é oxidado e reduzido numa variedade de processos durante a formação de sedimentos, mas as reações do carbono são tão complexas e tão diferentes das dos outros elementos que elas requerem um capítulo especial todo para elas (Capítulo 11).

10-1. SEDIMENTOS DE FERRO

Os contornos gerais da geoquímica sedimentária do ferro são nítidos a partir dos diagramas Eh-pH do último capítulo. Nós reveremos brevemente a interpretação dêstes diagramas e, então, consideraremos outros aspectos sôbre o comportamento do ferro, os quais não são tão fàcilmente reduzíveis a têrmos quantitativos.

O ferro, em minerais de rochas ígneas, é parcialmente oxidado durante a climatização, resultando nas familiares colorações castanha, amarela e vermelha das rochas de superfície, e é parcialmente dissolvido sob a forma de íon ferroso, Fe^{++}. Êste íon pode ser transportado a grandes distâncias se a solução permanece redutora e levemente ácida ou ainda, se o íon não é misturado com outros íons que formam compostos insolúveis. Uma grande variedade de íons pode causar a precipitação, sendo os mais comuns o carbonato, o sulfêto e o silicato; a reação de precipitação para qualquer dêstes íons é favorecida por um aumento na alcalinidade da solução. O sulfêto de ferro precipita sòmente sob condições muito redutoras, ou a partir de soluções nas quais a concentração do sulfêto é anormalmente alta. A precipitação de siderita, um silicato de ferro (por exemplo, chamosita), ou magnetita depende da concentração relativa de aníons. A oxidação para hematita ou goethita realiza-se a qualquer instante durante o transporte, em soluções de qualquer acididade dentro da gama normal, mas a reação ocorre mais fàcilmente sob condições alcalinas. Estas são as conclusões geològicamente úteis que podem ser obtidas da Fig. 9-4 e de diagramas similares.

Assim, a química essencial da deposição de ferro é bastante simples. O metal permanece em solução enquanto um sensível equilíbrio de condições é mantido, e precipita, sob a forma de um dos seis compostos possíveis, quando as condições mudam. As situações geológicas nas quais ocorre a precipitação são bem conhecidas: por oxidação, quando nas condições de mineral de ferro original, antes que qualquer transporte tenha-se dado; por oxidação no solo proveniente da rocha original, depois de apenas um pequeno movimento na camada do solo; por oxidação em riachos, lagos ou pântanos, quando a água é areada e já perdeu seu conteúdo de matéria orgânica; na água do mar, sob a forma de óxido se a água é areada, sob a forma de carbonato ou silicato se a água é brandamente redutora, sob a forma de sulfêto se o potencial de oxirredução é baixo e o teor de enxôfre é grande. A deposição de ferro ocorre hoje em dia em tais ambientes; ambientes similares podem ser plausìvelmente reconstituídos para sedimentos ferríferos do passado. Um exemplo particularmente claro da resposta de sedimentos de ferro em alteração das condições é fornecido pelo estudo de James (1954) da "formação de ferro" pré-cambriana do distrito do Lago Superior.

James fornece prova de que as rochas da formação ferrosa contendo hematita originaram-se como sedimentos formados num meio oxidante próximo da costa; prova que a siderita, magnetita e grenalita (sob a forma de silicato de ferro) precipitaram sob várias formas em águas mais profundas sob condições bradamente redutoras; e fornece prova de que a pirita formou-se em águas ainda mais profundas, onde a matéria orgânica era abundante.

Muitas questões restam para ser esclarecidas. Uma se refere à relação do óxido anidro de hematita com o óxido hidratado goethita, que é o principal constituinte da limonita. A energia livre na reação

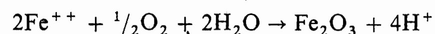


$$H_2O(g) + Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2FeOOH \qquad \Delta F^0 = -2{,}2\,\text{kcal} \qquad (10\text{-}1)$$

é pequena, sugerindo que a formação de hematita ou limonita deveria ser sensível a ligeiras alterações na umidade. As reações, contudo, são lentas, particularmente a reação direta, e, a temperaturas ordinárias, as alterações previstas não ocorrem em proporções consideráveis. O mesmo sucede com a dependência prevista do nível de umidade com a observação geológica, pois a limonita é um produto comum da climatização em desertos e a hematita forma-se, pelo menos localmente, nos trópicos úmidos. As experiências (Schnellmann, 1959) indicam que $Fe(OH)_3$ recém-precipitado altera-se em goethita nas soluções ligeiramente alcalinas contendo HCO_3^- ou $SO_4^=$, e, em hematita nas soluções fracamente ácidas contendo Ca^{++} ou Mg^{++}, mas uma explicação para estas relações não é óbvia.

Um segundo item que necessita atenção é o papel do óxido férrico como um colóide. Quando as condições são favoráveis à precipitação do óxido, êle freqüentemente permanece em suspensão como um sol estável podendo ser levado a longas distâncias; êste é, de fato, o principal método de transporte de ferro em águas de superfície areadas. O sol deveria, aparentemente, ser estabilizado por matéria orgânica que atuasse como colóide protetor, mas experiências destinadas a testar a ação protetora de materiais orgânicos resultantes da decomposição vegetal deram resultados ambíguos. O ferro coloidal é floculado por eletrólitos, particularmente aonde riachos atingem o mar. Provàvelmente, a maioria do ferro trazido ao mar é primeiramente precipitado sob a forma de óxido férrico hidratado por floculação do colóide em águas próximas da costa, ricas em oxigênio, e é, apenas posteriormente, reduzido a composto ferroso por contato com matéria orgânica em sedimentos do fundo do mar ou próximo dêste.

Uma terceira lacuna na discussão prévia é uma consideração das bactérias como possíveis agentes precipitadores. Certas espécies de bactérias têm a capacidade de utilizar a lenta oxidação de compostos de ferro como uma reação produtora de energia para seus processos vitais. Elas, provàvelmente, não ocasionam a ocorrência de qualquer reação, que não ocorreriam de qualquer modo mesmo que fôsse dado tempo suficiente, mas elas servem como catalizadores eficientes para acelerar processos como



$$2Fe^{++} + {}^1/_2O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4H^+$$

As bactérias são ativas na formação de "minérios de ferro dos pântanos", depósitos de limonita que se desenvolvem em pântanos e lagos, ocasionando também, precipitação de óxido férrico ao redor de nascentes. A deposição de óxido férrico causada por bactérias pode resultar em muitos problemas quando ocorre nas paredes de tubos ou nas pás de turbinas. Outras espécies de bactérias provàvelmente favoreçam a formação de pirita em ambientes redutores, especialmente os pequenos agrupamentos

arredondados ("frambóides") de grãos de pirita que são freqüentemente abundantes em xistos e rochas pardas.

A mais séria das questões pendentes sôbre o ferro é o mecanismo pelo qual os sedimentos de ferro tornam-se segregados dos outros materiais sedimentários. Os vários processos que nós consideramos explicam claramente a maneira pela qual o ferro é transportado e precipitado na natureza, e podemos supor que tais processos se desenvolvem incessantemente nas águas superficiais até hoje; mas, a maioria das águas superficiais movimentam pouco ferro e, conseqüentemente, o ferro precipitado é ofuscado pela massa de outros sedimentos mais abundantes. No entanto, em alguma época do passado, sedimentos ricos em ferro acumularam-se em grandes quantidades, e por longos períodos, sob forma quase pura. Os minérios de Clinton, da era siluriana e as formações de ferro pré-cambrianas do lago Superior são bons exemplos disto. Como é possível que tão grande quantidade de ferro tenha se concentrado num único lugar?

É difícil obter uma resposta convincente pois não temos nenhum exemplo no mundo atual de segregações e precipitações de compostos de ferro em tão larga escala. Foram sugeridas explicações segundo dois caminhos. De acôrdo com o primeiro, é necessária uma fonte de ferro mais abundante do que é habitual. A fonte normalmente sugerida são os vulcões – rios submarinos de lava, fontes submarinas, ou, talvez, a rápida climatização de lavas máficas e tufos. Uma confirmação dêste fato é a existência de fontes ricas em ferro nas proximidades dos vulcões modernos. Um segundo tipo de explicação supõe que a climatização comum pode atuar como meio de concentração externo, desde que exista uma massa de terra de baixo nível e uma prolongada e contínua ausência de movimentos orogênicos. A dissolução do ferro em quantidades acima do normal é favorecida se o clima fôr quente e úmido, e a terra suportar uma vegetação luxuriante, fazendo que o Eh e o pH das águas dos rios e do solo sejam baixos. Podemos imaginar a precipitação do ferro de tais soluções, sem o acompanhamento de muito material clástico, num braço de mar ou numa bacia fechada, onde o efeito das ondas e das correntes é de pequena monta. Tal conjunto de condições é geològicamente razoável; assumir a persistência dêste ambiente favorável por longos períodos sem perturbações tectônicas já é mais difícil, porém existem outras provas de calma tectônica por longos períodos nos registros geológicos.

Na discussão crítica das condições necessárias para acumulações em grande escala de depósitos de ferro, James (1966) observou que a hipótese da climatização e a hipótese vulcânica não são realmente contraditórias e cada uma delas pode explicar alguns dos depósitos. Desde que íntima associação com rochas vulcânicas pode ser demonstrada apenas em alguns dos minérios de ferro, James tende a favorecer a idéia da climatização e deposição numa bacia restrita como sendo a forma mais generalizada de concentração. Para explicar os abundantes minérios ferrosos da era pré-cambriana, quando a abundância de vegetação não poderia ter auxiliado a dissolução do ferro, James oferece a sugestão adicional de que a atmosfera nos tempos pré-cambrianos poderia ter contido mais dióxido de carbono do que a atmosfera de hoje, o que teria tornado as águas superficiais mais ácidas e, conseqüentemente, mais eficazes na decomposição dos minerais silicosos. Segundo esta hipótese, não só o ferro, mas também o silício seriam liberados e dissolvidos por tais águas e esta hipótese tem o mérito de explicar também as grandes quantidades de calcedônia e quartzo que estão misturadas aos minerais de ferro dos minérios pré-cambrianos.

10-2. SEDIMENTOS DE MANGANÊS

A química do manganês é muito parecida com a do ferro. Em soluções com baixo potencial de oxirredução e baixo pH, tanto o manganês como o ferro são estáveis sob forma de íons bivalentes. Ambos formam carbonatos, sulfetos e silicatos que são bastante insolúveis em soluções neutras ou básicas. Ambos são fàcilmente oxidados nas condições da superfície, formando óxidos muito insolúveis de valência superior. Os pormenores da química de ambos os elementos são diferentes: na natureza, o manganês apresenta duas valências superiores, + 3 e + 4, enquanto que o ferro apresenta sòmente a valência + 3; a oxidação dos compostos de manganês exige maiores potenciais do que a oxidação dos compostos de ferro; o sulfêto de manganês, MnS, é mais solúvel do que o FeS, e o sulfêto duplo, MnS_2, é muito menos estável do que o FeS_2 (pirita ou marquesita). No laboratório, onde se pode obter fàcilmente potenciais de oxirredução mais altos, o manganês também difere do ferro em sua capacidade em formar compostos estáveis nos quais sua valência é + 6 (manganatos; por exemplo Na_2MnO_4) ou + 7 (permanganatos; por exemplo, $KMnO_4$).

A Fig. 10-1 mostra um diagrama Eh-pH para o manganês sob forma simplificada. Para facilitar a comparação entre o manganês e o ferro, o diagrama foi elaborado com as mesmas concentrações fixas, de carbonato e enxôfre dissolvidos, que foram utilizadas na Fig. 9-4: $1M$ de carbonato e $10^{-6}M$ de enxôfre. O diagrama mostra que o MnO_2 é o composto de manganês estável a altos potenciais de oxirredução, independentemente do valor do pH; que outros óxidos podem se formar a potenciais de oxirredução mais baixos em soluções básicas; que o $MnCO_3$ é estável dentro de largas faixas de Eh e pH se o teor de carbonato dissolvido fôr alto; e que o MnS não se formará a não ser que o sulfêto seja muito mais concentrado e o carbonato menos concentrado (de fato, não se formará a não ser que o enxôfre total dissolvido exceda o carbonato total de um fator maior do que 100). Os silicatos de manganês (por exemplo, rodonita, tefroíta, neotocita) ocupariam uma área considerável na parte direita do diagrama se a sílica dissolvida fôr alta e o carbonato baixo.

De forma mais acentuada do que acontece com os compostos de ferro, as áreas de estabilidade dos minerais de manganês podem ser modificadas por variações de composição. A simples fórmula $MnCO_3$ é razoàvelmente precisa para rodocrosita e Mn_3O_4 para a hausmannita, mas Mn_2O_3 não representa bem a manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$) e a braunita ($Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$). MnO_2 é adequado para a pirolusita mas não para o psilomelânio ou o asbolano. Como os minerais são, òbviamente, as formas mais estáveis sob condições naturais, as áreas de estabilidade dos minerais devem ser algo maiores do que as dos compostos simples. Assim, o diagrama indica que o psilomelânio (representado por MnO_2) não se formará como um mineral primário juntamente com a hausmannita, mas esta combinação foi registrada em depósitos a baixa temperatura; evidentemente, a área do psilomelânio seria maior do que a indicada para MnO_2. Exceto para a relação psilomelânio-hausmannita, as associações de minerais de manganês primários encontrados na natureza estão de acôrdo com o diagrama.

A relação entre os minerais de ferro e manganês pode ser estudada sobrepondo a Fig. 10-1 à Fig. 9-4. A diferença mais óbvia, que aparece imediatamente, é a extensão muito maior da área do carbonato, no caso do manganês e da área muito maior dos óxidos, no caso do ferro. Isto é uma representação pictórica do fato de que os compostos de ferro oxidam mais fàcilmente em ambientes naturais. O tamanho da área do $MnCO_3$, naturalmente, é uma conseqüência do alto teor de carbonato assumido;

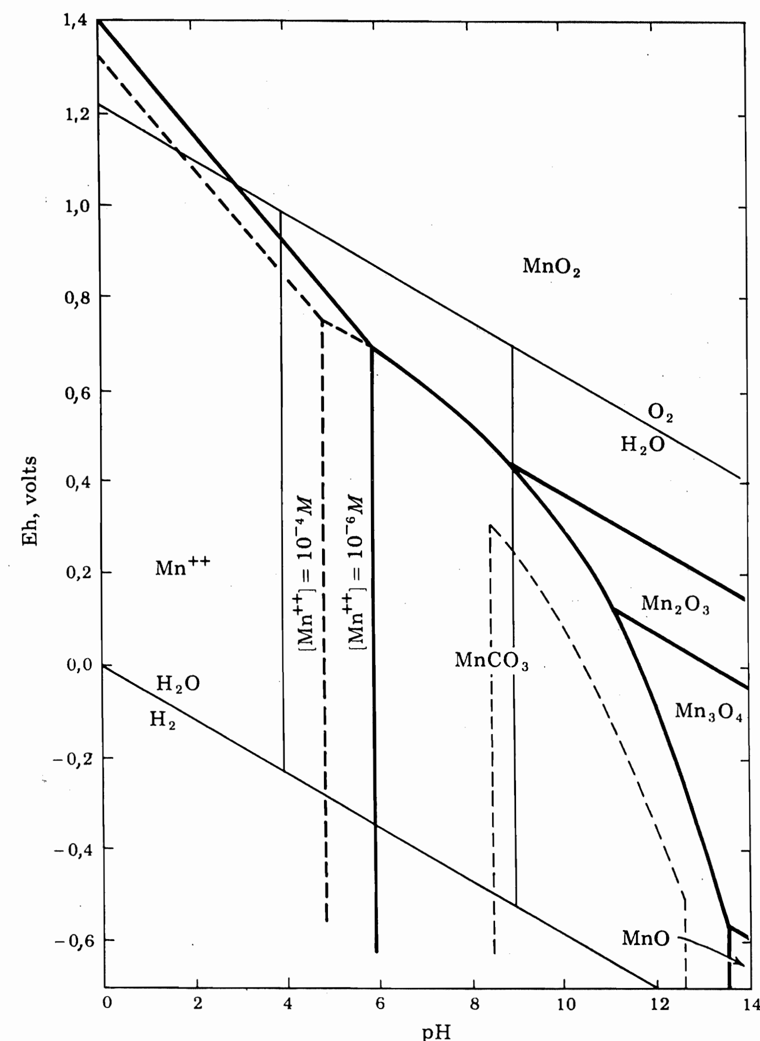


FIG. *10-1. Diagrama Eh-pH indicando as áreas de estabilidade de minerais comuns de manganês. As concentrações admitidas são as mesmas da Fig. 9-4: carbonato total, 1M; enxôfre total, $10^{-6}M$.*

para indicar como a área diminuiria para concentrações de carbonato mais baixas, as linhas tracejadas mais finas na área do $MnCO_3$ indicam seu contôrno para o carbonato total igual a $0{,}001M$. Nestas condições de baixo valor para o carbonato os óxidos teriam áreas maiores e dentro da maior parte da gama normal de Eh-pH não se formaria nenhum precipitado de manganês, a menos que a concentração de Mn^{++}

fôsse anormalmente alta. Note que a hematita é estável na presença de compostos de manganês dentro de uma gama considerável de Eh-pH e que, numa grande área de condições ácidas e moderadamente oxidantes, a hematita poderá precipitar quando o manganês permanecer em solução sob a forma de Mn^{++}. A grande estabilidade da pirita é indicada pela presença de uma área de FeS_2, na Fig. 9-4, mesmo quando o enxôfre tem uma concentração tão baixa quanto $10^{-6}M$, enquanto que não se forma, em correspondência, nenhum mineral de manganês, mesmo a concentrações de enxôfre muito mais altas.

O comportamento sedimentário do manganês, como reconstituído a partir da Fig. 10-1, é análogo ao do ferro. O metal é dissolvido a partir de seus compostos em rochas ígneas sob a forma de Mn^{++} e persiste nesta forma enquanto a solução fôr ligeiramente ácida e não tão oxidante. A precipitação pode ocorrer sempre que o pH aumenta, desde que o carbonato ou o silicato presente esteja numa concentração suficientemente alta; pode também formar-se sulfetos ou hidróxidos se o Eh fôr muito baixo. Se a solução tornar-se mais oxidante, digamos por uma prolongada exposição ao ar, o que oxidaria qualquer material orgânico, o manganês precipita sob forma de um dos óxidos. Havendo suficiente exposição ao oxigênio atmosférico, a pirolusita seria finalmente um mineral mais estável. Esta seqüência geral de acontecimentos pode ser observada onde quer que haja formação atual de depósitos de manganês e pode-se razoàvelmente assumi-la para os depósitos sedimentários de manganês do passado. A facilidade do dióxido em precipitar quando há exposição de soluções de manganês ao ar é demonstrada pelas películas pretas, apresentando freqüentemente formas dendríticas complicadas, depositadas nas superfícies e nas fendas de todos os tipos de rochas expostas à atmosfera.

Da mesma forma que o ferro, os óxidos de manganês mais altos habitualmente precipitam de início sob a forma de colóides e podem ser transportados por longas distâncias sob a forma de sols. Êstes sols são uma exceção entre os sols de óxidos pelo fato de terem uma carga negativa e, conseqüentemente, adsorvem, de preferência, catíons da solução. O tipo de catíons normalmente encontrados nos sedimentos de óxido de manganês formam um conjunto algo raro – K^+, Ni^{++}, Co^{++}, Pb^{++}, Ba^{++}, Cu^{++} são particularmente abundantes – e provàvelmente indicam que a adsorção é suplementada pela formação de compostos definidos.

Uma outra propriedade na qual o manganês se assemelha ao ferro é a aceleração da sua oxidação pelas bactérias. Algumas das bactérias que favorecem a precipitação do ferro podem também extrair energia da oxidação do manganês e, pelo menos, duas espécies preferem aparentemente o manganês. Aqui também, a função das bactérias é apenas acelerar uma reação que é termodinâmicamente possível, isto é, uma reação que se daria de qualquer forma se houvesse tempo suficiente. A precipitação do óxido de manganês pelas bactérias tem sido uma grande dor de cabeça nas tubulações industriais e municipais de suprimento de água e, na natureza, é provàvelmente a responsável pela formação de óxidos de manganês nos lagos e pântanos.

10-3. A SEPARAÇÃO DO MANGANÊS DO FERRO

Para o manganês, bem como para o ferro, a grande incógnita da sua geoquímica de sedimentação não são os processos químicos em si – êstes são compreensíveis, a não ser em seus menores detalhes –, mas o mecanismo pelo qual os compostos de manganês separam-se de outros sedimentos. Os compostos de manganês ocorrem

em pequenas quantidades em quase todos os sedimentos, o que poderia ser esperado pelo seu comportamento como descrito acima: mas, localmente, os compostos de manganês são segregados por processos sedimentários de suficiente pureza formando excelentes minérios. Aqui, o mistério é maior do que no caso dos depósitos de ferro, uma vez que devemos explicar não sòmente como os compostos de manganês chegam a se separar dos outros sedimentos clásticos e químicos, mas também como êles são separados dos compostos de ferro que existem em maior quantidade e são muito semelhantes aos de manganês.

Podemos começar, como fizemos com o ferro, assumindo soluções anormalmente ricas em manganês ou assumindo a ação de processos erosivos normais sujeitos a um contrôle rígido de Eh e pH por longos períodos de tempo. As soluções ricas em manganês são um postulado suficientemente plausível, uma vez que tais soluções podem ser observadas em fontes localizadas em áreas vulcânicas. Assumir a existência de uma solução contendo quase que exclusivamente manganês, produzida por algum misterioso processo vulcânico subterrâneo, não é uma hipótese muito satisfatória pois ela não pode ser nem verificada nem utilizada para fazer previsões de qualquer utilidade. Tal hipótese poderá ser necessária, mas antes de assumi-la devemos explorar tôdas as possíveis alternativas. Uma erosão contínua durante muito tempo pode também tornar-se plausível, mas os comportamentos do manganês e do ferro são tão similares que as condições, sob as quais êles podem ser quantitativamente separados, são limitadas.

As soluções obtidas diretamente pela climatização de rochas ígneas, ou pela ação de ácidos quentes sôbre rochas ígneas, contêm muito mais ferro do que manganês, aproximadamente cinqüenta vêzes mais, que a relação média entre ferro e manganês na crosta terrestre. Isto é estabelecido tanto por análise de soluções na natureza como por experiências de laboratório. Se tais soluções forem expostas ao ar e forem tornadas abruptamente básicas, ambos os metais precipitam, resultando na formação de minerais de ferro com um pequena mistura de manganês; isto corresponde a um dos tipos de minério de ferro. Se, por outro lado, o pH aumentar muito lentamente, os compostos de ferro atingem o limite de solubilidade antes dos compostos de manganês e, assim, podem precipitar, enquanto que o manganês permanece na solução. As condições mais comuns são oxidantes, de modo que o primeiro composto é o óxido férrico. Êste processo para isolar o manganês numa solução pode ser demonstrado no laboratório e é também comum na natureza. Encontram-se, por exemplo, depósitos de nascentes quando um precipitado rico em ferro acumula-se perto da nascente e um precipitado rico em manganês a uma certa distância. A precipitação do manganês, depois que o ferro se separou, pode ser efetuada numa das seguintes maneiras: sob forma de óxido, se as condições são oxidantes e a solução se torna mais alcalina, ou então sob forma de carbonato ou silicato, se as condições se tornam redutoras.

Êste método de separação é tão eficaz que somos tentados a adotá-lo como um método generalizado de separação do manganês em soluções quase superficiais. Mesmo quando soluções ricas em manganês aparecem em regiões vulcânicas, pode-se supor que o ferro, originalmente presente, foi precipitado antes que as águas atingissem a superfície. Isto certamente exigiria que a formação dos depósitos de manganês fôsse acompanhada pela precipitação de quantidades muito maiores de minerais de ferro na vizinhança, seja na superfície, seja sob o solo. Até agora, as evidências de campo não indicaram que os minerais de ferro ocorram em grande abundância perto de depósitos sedimentários de manganês; daí se conclui que o mecanismo de separação acima sugerido nada mais é, por enquanto, do que uma hipótese plausível.

Utilizou-se também a diferença de comportamento dos óxidos coloidais dos dois metais para explicar sua separação na natureza. Os dados quanto ao comportamento dos dois colóides são contraditórios, o colóide de manganês parecendo ser mais estável sob certas condições e o de ferro sob outras. É muito provável que diferenças entre os colóides possam produzir ligeiros enriquecimentos locais de um metal ou de outro, mas não há provas que confirmam a hipótese de que depósitos de óxidos de manganês quase puros possam se formar desta maneira. As bactérias também podem ser responsáveis por uma separação parcial localizada de ferro e manganês, uma vez que espécies diferentes afetam os dois metais de forma diferente, mas também neste caso nem as experiências nem as observações geológicas sugerem que um completo isolamento do manganês possa se produzir desta maneira.

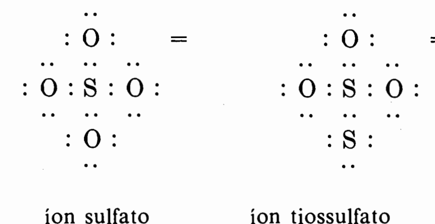
Baseando-se nos dados disponíveis no presente, a melhor hipótese geral para explicar como se pode formar depósitos de ferro puro e de manganês puro, nos processos sedimentários, é a que se baseia na separação como um resultado de oxidação e solubilidade diferenciais.

As diferenças na solubilidade dos compostos e no potencial de oxidação fornecem também uma possível explicação para as diferenças de comportamento do ferro e do manganês no mar. Parte do ferro carregado para o mar é precipitado em águas rasas, sob forma de óxido férrico, onde a água é oxidante, ou, sob forma de siderita ou pirita, nas águas mais redutoras dos sedimentos do fundo ou perto do fundo. O manganês pode ser precipitado sòmente perto do litoral, pois seus óxidos são fàcilmente reduzíveis em presença de matéria orgânica e seus sulfêto e carbonato são demasiadamente solúveis para permanecer por muito tempo em contato com a água do mar, exceto nos casos em que há uma concentração anormalmente alta de Mn^{++}. Conseqüentemente, a maior parte do manganês no final é transportada para o alto mar, em cuja profundidade êle aparece sob forma de nódulos de manganês. Êstes são massas de dióxido de manganês, cujas dimensões variam desde partículas muito pequenas até blocos com cêrca de um metro de diâmetro e são em tamanha abundância, em certas partes do fundo dos oceanos, que foi sèriamente considerada sua exploração comercial. Os nódulos sempre contêm óxido de ferro juntamente com o óxido de manganês em proporções de até 50%, contendo também, freqüentemente, cêrca de 1% de metais mais raros tais como cobre, cobalto e níquel. A origem do manganês nos nódulos é ainda matéria discutível. O mecanismo acima descrito para o transporte do manganês de águas rasas para águas fundas é uma hipótese plausível, mas a freqüente associação entre zonas de abundância de nódulos com áreas de rochas vulcânicas máficas no fundo do mar sugere que, pelo menos, parte do metal pode provir da climatização submarina local.

10-4. SEDIMENTOS DE ENXÔFRE

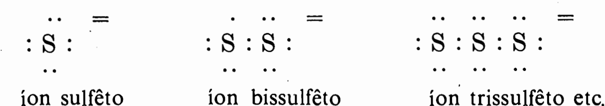
O enxôfre é um terceiro elemento comum cuja geoquímica sedimentária envolve reações de oxirredução. Suas valências mais comuns, em meios sedimentários, são −2 (sulfetos), 0 (elemento negativo), e +6 (sulfatos). Diversas outras valências "formais" são possíveis devido à singular capacidade do enxôfre em substituir o oxigênio nos aníons e formar aníons divalentes consistindo em grupos de dois ou mais átomos de enxôfre. Ambas estas capacidades têm sua origem na estrutura dos elétrons no átomo:

o átomo neutro tem 6 elétrons de valência, permitindo-lhe desempenhar o mesmo papel que o oxigênio,



íon sulfato íon tiossulfato

permitindo também que um átomo complete uma camada estável de 8 elétrons por junção com outro átomo,



íon sulfêto íon bissulfêto íon trissulfêto etc.

O íon tiossulfato ($S_2O_3^{=}$), no qual o enxôfre tem uma valência formal de +2, não foi encontrado em minerais, mas foi encontrado em soluções na natureza. Entre os polissulfetos, o único que forma minerais estáveis é o bissulfêto, que aparece na pirita (FeS_2), marquesita (FeS_2), e em algumas espécies raras. O enxôfre, na pirita e na marquesita, pode ser considerado como tendo uma valência formal de −1, ou um dos átomos de enxôfre terá uma valência igual a −2 e o outro igual a zero.

O diagrama Eh-pH da Fig. 10-2 mostra quais as espécies de compostos de enxôfre estáveis em soluções a pressões e temperaturas ambientes. Os íons de tiossulfatos e polissulfêto não aparecem no diagrama, uma vez que sua existência sob condições ambientes é apenas metastável. A estreita cunha indicada por S_{rh} na parte esquerda do diagrama significa que o enxôfre nativo tem uma pequena área de estabilidade em contato com soluções quase superficiais. As outras áreas estão indicadas com as fórmulas dos principais íons ou moléculas presentes. Sôbre a maior parte de cada área, a espécie designada representa mais de 99% da concentração de enxôfre total em solução, tendo, conseqüentemente, uma concentração próxima de 0,001*M* nas condições específicas indicadas na Fig. 10-2. Nas proximidades de cada linha divisória, a concentração diminui; a linha em si representa o conjunto dos pontos nos quais as duas espécies de cada lado da linha têm concentrações iguais, aproximadamente 0,0005*M*. Note-se que o enxôfre dissolvido nas soluções da superfície terrestre apresenta sòmente duas valências principais, +6 e −2; que o único íon de enxôfre importante nas soluções oxidantes é $SO_4^{=}$; que as soluções redutoras contêm principalmente H_2S para pH menor do que 7 e HS^- para pH maior do que 7; e que $S^{=}$ nunca é um constituinte principal de qualquer solução geològicamente importante. Isto não significa que a função geológica do $S^{=}$ é desprezível. Embora sua concentração seja muito baixa nas áreas de HS^- e H_2S, êle é capaz de precipitar muitos íons de metais pesados sob forma de sulfetos insolúveis.

Neste diagrama, como em qualquer diagrama Eh-pH, devemos notar mais uma vez que os limites são calculados para condições de equilíbrio. Na realidade, a redução do sulfato para sulfêto é muito lenta, tão lenta que se torna imperceptível a não ser

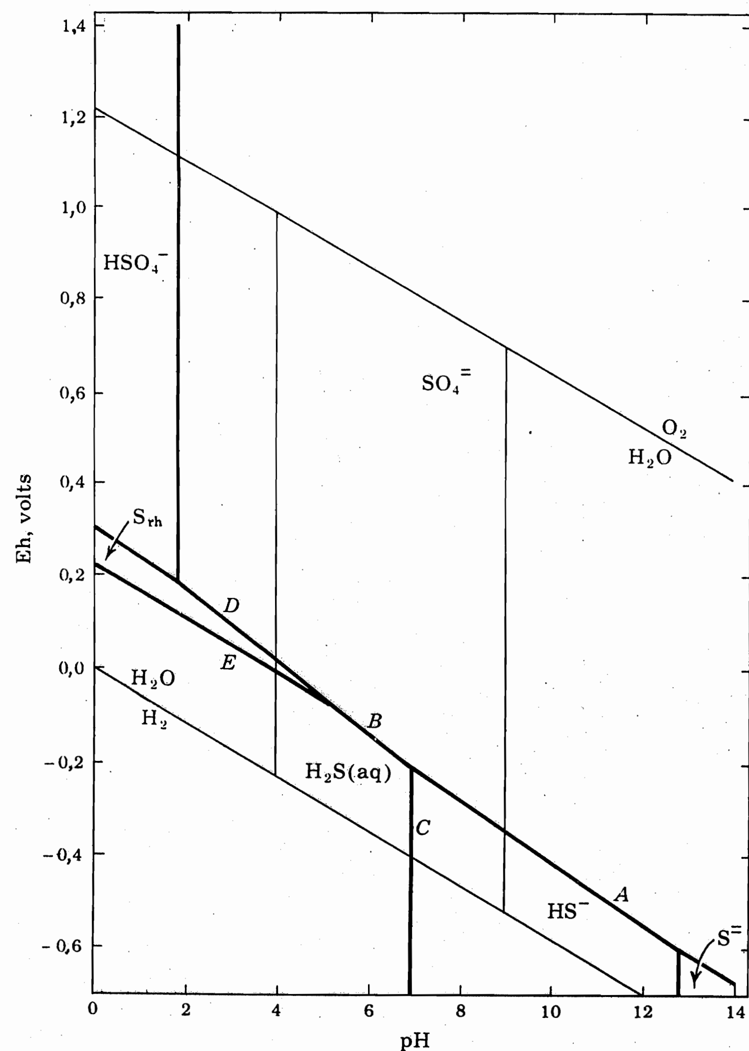


FIG. *10-2. Diagrama Eh-pH para espécies estáveis de enxôfre a 25°C e a 1 atm de pressão total. Assumida a concentração de 0,001M para o total de espécies de enxôfre dissolvidas.*

que haja presença de bactérias, de maneira que o $SO_4^=$ pode ter uma existência, pelo menos temporária, em soluções fortemente redutoras. A oxidação dos sulfetos de enxôfre nativo é também uma reação lenta. Ainda mais, certos metais pesados formam complexos íons estáveis com várias espécies de enxôfre, de maneira que o diagrama seria mais complicado se êstes metais aparecessem em quantidades apreciáveis.

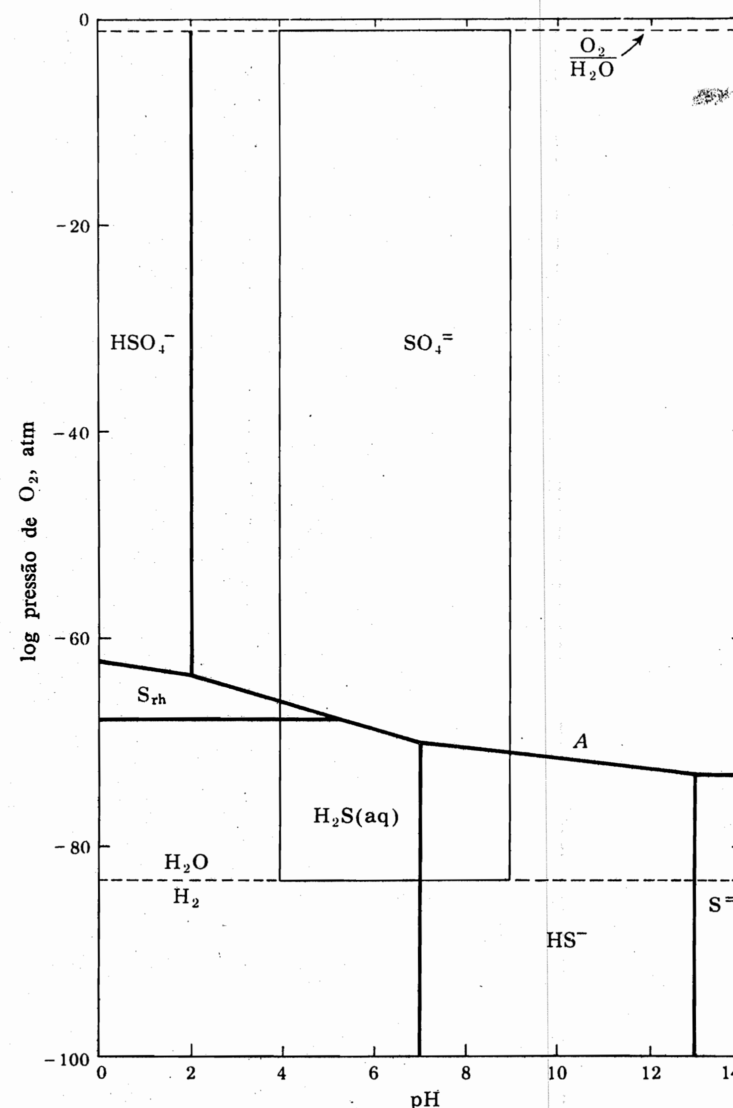
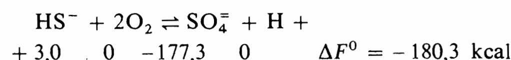


FIG. *10-3. Espécies estáveis de enxôfre em função do pH e de P_{O_2} a 25°C e a uma pressão total de 1 atm. Concentração total das espécies de enxôfre dissolvidas = 0,001M.*

As simples relações entre íons de enxôfre podem ser representadas de diversas maneiras. Uma dessas representações é a indicada pela Fig. 10-3, onde o estado de

oxidação de uma solução é mostrado pela pressão parcial do oxigênio e não pelos potenciais de elétrodo. As absurdamente baixas pressões de oxigênio no diagrama, alcançando menos do que 10^{-80} atm, não têm sentido como pressões realmente medidas de gás; elas são simples medições numéricas do estado de oxidação do sistema, obtidas pelo cálculo das energias livres das reações entre as várias espécies de enxôfre. A linha indicada por *A*, por exemplo, separando as áreas de $SO_4^=$ e HS^- é obtida da equação



$$HS^- + 2O_2 \rightleftharpoons SO_4^= + H^+$$
$$+3{,}0 \quad 0 \quad -177{,}3 \quad 0 \qquad \Delta F^0 = -180{,}3 \text{ kcal}$$

A constante de equilíbrio é calculada a partir de ΔF^0 e expressa como um quociente de concentrações:

$$\log K = -\frac{-180{,}3}{1{,}364} = +132{,}2$$

$$= \log[SO_4^=] - pH - \log[HS^-] - 2\log[O_2]$$

Na linha divisória, por definição, $[SO_4^=] = [HS^-]$, de forma que a equação se reduz a

$$\log[O_2] = -{}^1/_2 pH - 66{,}1$$

Por comparação, a linha correspondente na Fig. 9-4, também indicada por *A* é desenhada calculando-se ΔF^0 e daí E^0 e Eh para a reação



$$HS^- + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^= + 9H^+ + 8e^-$$

Assim, cada linha num diagrama tem uma linha correspondente no outro; as áreas têm formatos diferentes, mas as relações entre elas são idênticas. Note-se que a área abrangendo condições quase superficiais normais, indicada por linhas finas em ambos os diagramas, é um paralelograma oblíquo no diagrama Eh-pH, aparecendo como um retângulo no diagrama de pressões parciais.

Gráficos de pressões parciais, tais como o da Fig. 10-3, têm a vantagem de poderem ser mais fàcilmente extrapolados para temperaturas superiores. Por exemplo, o sistema de enxôfre a 227°C está indicado na Fig. 10-4. Note-se que a área do enxôfre nativo desapareceu e que as linhas divisórias foram deslocadas, mas a relação geral entre as espécies de enxôfre em solução permaneceu a mesma.

Diagramas análogos, tendo por coordenadas pressão parcial de oxigênio e pH, podem substituir os diagramas Eh-pH do capítulo anterior. Para incluir outras variáveis, pode-se construir gráficos tendo por coordenadas P_{O_2} e P_{S_2} ou P_{O_2} e P_{CO_2}; no caso de três variáveis, podem-se construir gráficos tridimensionais. A escolha entre estas diversas possibilidades é determinada simplesmente pelas exigências de cada problema. Para soluções a temperaturas ambientes, os diagramas Eh-pH são geralmente os mais úteis, mas para reações a temperaturas mais altas, em particular reações envolvendo gases, os diagramas de pressões parciais são preferíveis. Garrels e Christ (1965) indicam os detalhes de construção de diversos tipos de diagramas e um bom exemplo da aplicação dos diagramas de pressão parcial a problemas geológicos foi apresentado num trabalho recente de Holland (1965).

É evidente, a partir de qualquer um dos diagramas de enxôfre, que os sulfetos metálicos podem se formar como minerais sedimentários sòmente em ambientes muito redutores, o que normalmente significa ambientes onde há abundância de matéria orgânica. O sulfêto sedimentário mais comum é, de longe, o bissulfêto de

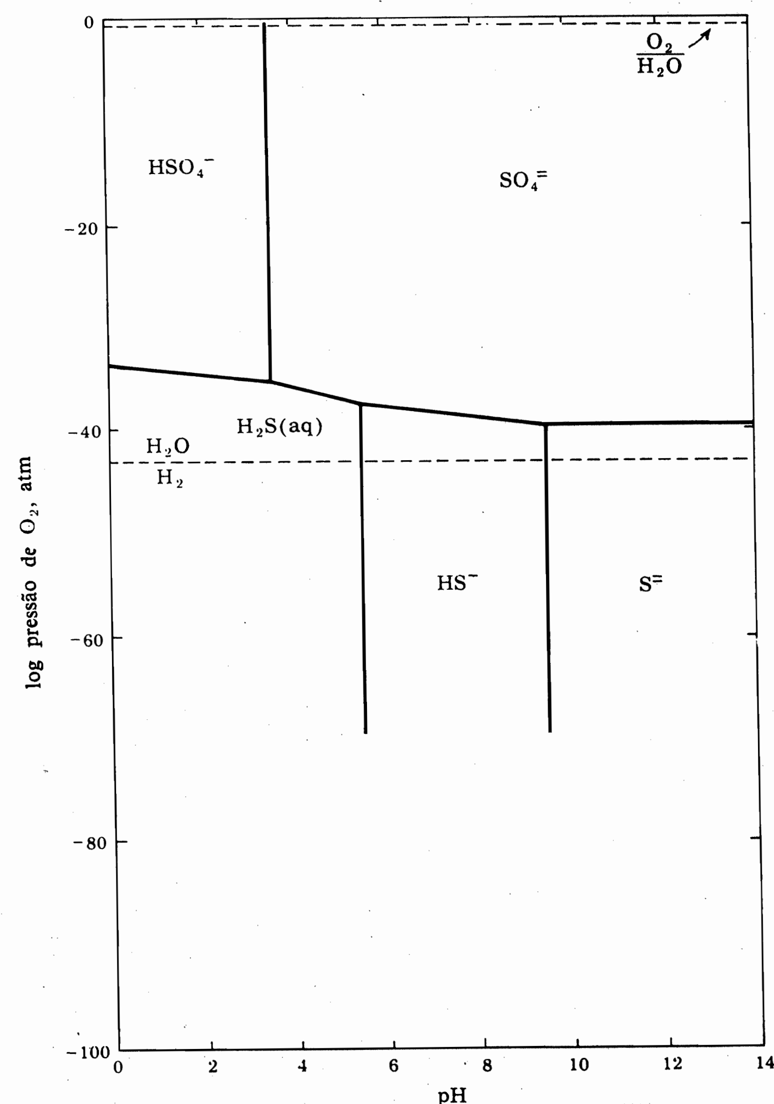


FIG. 10-4. *Espécies estáveis de enxôfre em função do pH e de PO_2 a 227°C e a uma pressão total de 1 atm. Concentração total do enxôfre dissolvido = 0,001M.*

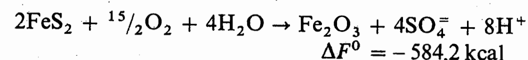
ferro, seja sob forma de pirita ou de marquesita. Ambos os minerais são encontrados em leitos de carvão e em grandes concentrações locais e os cristais de pirita são freqüentemente aparentes em xistos prêtos e em arenitos betuminosos. A pirita é um constituinte secundário mas muito difundido em rochas sedimentárias sob forma de

grãos finamente disseminados, aparecendo sob o microscópio como agregados esféricos de diminutos cristais. Nas lamas negras atuais, o sulfêto de ferro comumente ocorre sob a forma de um material prêto finamente granulado, às vêzes chamado de hidrotroilita, cuja fórmula é $FeS \cdot nH_2O$, mas provas recentes obtidas com raios X indicam que se trata, principalmente, de uma variedade criptocristalina de pirita, marquesita ou pirrotita. Êste material se altera para um sulfêto cristalino mais grosseiro durante a consolidação do sedimento.

A formação da marquesita exige, provàvelmente, condições algo ácidas, enquanto que a pirita pode se formar tanto em soluções ácidas ou fracamente básicas. As condições específicas que conduzem tanto a um caso como a outro não são conhecidas, mas a marquesita é, provàvelmente, sempre estável com relação à pirita. Outros sulfetos estão pràticamente ausentes dos sedimentos atuais, mas algumas ocorrências de sulfetos de cobre, prata, zinco e chumbo em rochas sedimentárias mais antigas podem ser plausìvelmente explicadas como resultados de processos sedimentários do passado.

No outro extremo da escala de valências estão os sulfatos, cuja formação exige condições fracamente oxidantes. Os mais comuns entre os sulfatos são dois compostos de cálcio, gêsso e anidrita, mas muitos outros podem se formar sob condições especiais. A jorosita $[KFe_3(OH)_6(SO_4)_2]$ é ocasionalmente encontrada sob forma de mineral sedimentário; a celestita ($SrSO_4$) é um constituinte secundário de muitos calcários, embora, provàvelmente, não como um sedimento primário; uma variedade de sulfatos de potássio, magnésio e sódio ocorrem em leitos de evaporitos. Geralmente, os minerais de sulfatos aparecem sòmente em rochas sedimentárias cuja origem é demonstrada em águas bem arejadas pelo contato com a atmosfera.

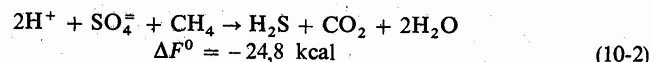
A transformação de sulfetos em sulfatos como conseqüência de um aumento do Eh do meio é comum em zonas de climatização. Em regiões úmidas, a oxidação dos sulfetos produz uma abundância de íons sulfato nas águas superficiais e subsuperficiais; em regiões áridas, o sulfato pode se apresentar mais tangìvelmente sob a forma de cristais de gêsso ou de sulfatos de ferro ou cobre menos comuns. Localmente, a reação é catalisada por bactérias que utilizam a energia desprendida,



$$2FeS_2 + {}^{15}/_2O_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_4^= + 8H^+$$
$$\Delta F^0 = -584{,}2 \text{ kcal}$$

Sob certas circunstâncias, particularmente nas soluções fortemente ácidas formadas durante a climatização de depósitos de minérios (Fig. 10-2), a reação pode não se completar inicialmente formando sulfatos, mas pode fornecer enxôfre nativo pulverulento.

A reação contrária, a redução do sulfato para sulfêto, ocorre quando o sulfato entra em contato com matéria orgânica. As experiências indicam que a reação é demasiadamente lenta para ser significativa sem o auxílio de bactérias, uma espécie particular de bactérias (anaeróbicas) que utilizam êste processo de redução tanto para fonte de energia quanto para fonte de oxigênio. Tomando como exemplo o mais simples dos compostos orgânicos, a metana, podemos escrever



$$2H^+ + SO_4^= + CH_4 \rightarrow H_2S + CO_2 + 2H_2O$$
$$\Delta F^0 = -24{,}8 \text{ kcal} \qquad (10\text{-}2)$$

O CO_2 e o H_2O são os mesmos que os produzidos pela respiração em organismos aeróbicos. A simples reação da Eq. (10-2) deve ser considerada meramente simbólica; não foi demonstrado, em laboratório, que ela se dê com metana mas sòmente com materiais orgânicos mais complexos. A produção comumente observada de grandes quantidades de H_2S nos sedimentos ricos em matéria orgânica de lagos estagnados e bacias marítimas isoladas é uma prova de que tais reações ocorrem na natureza.

O enxôfre nativo ocorre em rochas sedimentárias geralmente nos lugares onde o gêsso ou a anidrita estão em contato, ou estiveram recentemente em contato, com petróleo e gás natural. Os maiores depósitos dos Estados Unidos estão associados com as rochas de cobertura de abóbadas salinas ao longo da costa do Gôlfo do México. Abóbadas salinas são tampões subterrâneos de sal, com diâmetros variando entre algumas centenas a algumas dezenas de metros, òbviamente erguidas através de espessos leitos de rochas sedimentárias cenozóicas. Acima do sal numa abóbada típica está a "rocha-tampão", consistindo principalmente de gêsso ou anidrita mais calcita, numa camada irregular de algumas dezenas de metros de espessura. Dentro e sob o tampão de algumas abóbadas encontram-se enormes massas de enxôfre nativo, geralmente acompanhadas de betume sólido ou bolsões de óleo; as maiores acumulações de petróleo – as acumulações responsáveis pela maior parte da produção dos campos petrolíferos da Costa do Gôlfo – estão encapsuladas pelos lados das abóbadas nas camadas sedimentárias voltadas para cima e fragmentadas.

A origem do enxôfre nas abóbadas salinas tem sido objeto de acaloradas discussões. A íntima associação como minerais de sulfato de cálcio, a disponibilidade de abundante material orgânico servindo de agente redutor e a demonstrada presença de bactérias redutoras do enxôfre na rocha-tampão tornam plausível a hipótese de que os sulfatos são a fonte primordial de enxôfre. A hipótese foi fortalecida por trabalhos de laboratório indicando que o sulfato de cálcio é de fato reduzido sob condições que simulem as de um tampão natural (Feely e Kulp, 1957). As experiências indicam que a reação se dá em dois estágios: uma redução a sulfêto catalisada por bactérias, de acôrdo com o modêlo geral da Eq. (10-2), seguida de uma oxidação do sulfêto a enxôfre, com ou sem o auxílio de outras espécies de bactérias. A existência de compostos de sulfetos, tanto H_2S como pequenas quantidades de pirita, na rocha-tampão ajudam a confirmar êste mecanismo. A calcita do tampão pode ser razoàvelmente interpretada como um subproduto da reação, formada pela combinação do Ca^{++} liberado pela redução do sulfato com o CO_2 formado pela oxidação de compostos de carbono. Os componentes observados da rocha-tampão enquadram-se tão bem nesta configuração e a confirmação experimental é tão convincente que as outras alternativas, considerando o enxôfre como produto de atividade vulcânica ou como produto de deposição de soluções hidrotérmicas, são hipóteses amplamente desacreditadas.

Não parece haver necessidade de outras confirmações para a hipótese da redução do sulfato, mas é interessante notar que as medições das relações de isótopos no enxôfre e no carbono apresentam convincente concordância com êste mecanismo. Os dois principais isótopos estáveis do enxôfre, S^{32} e S^{34}, estão ligeiramente separados por processos de oxidação e redução a baixas temperaturas, de tal forma que o isótopo mais pesado acha-se concentrado nos minerais de sulfato e o isótopo mais leve nos minerais de sulfêto. O tamanho desta separação depende de muitos fatôres, incluindo temperatura, grau de complemento e velocidade da reação, de maneira que uma previsão quantitativa não é possível. Mas, desde que o sulfêto e o enxôfre nativo são formados por redução do sulfato, suas relações S^{32}/S^{34} deveriam ser consistentemente mais altas do que as relações nos minerais associados de sulfato de cálcio, o que é amplamente confirmado. As relações deveriam também apresentar uma maior variação entre si do que as encontradas no enxôfre de origem vulcânica o que também é confir-

mado. Os isótopos estáveis de carbono, C^{12} e C^{13}, estão suficientemente separados no processo de fotossíntese de maneira que o carbono na matéria orgânica é freqüentemente distinguível do carbono inorgânico por um ligeiro enriquecimento de C^{12}; o fato de que o carbono, nos tampões das abóbadas salinas, apresenta uma relação um tanto alta de C^{12}/C^{13}, comparado à maioria dos calcários, é uma boa indicação de que êste carbono provém de compostos orgânicos do petróleo e não do CO_2 atmosférico. A confirmação da hipótese da redução do sulfato pela ação de isótopos em dois elementos é um exemplo particularmente bom da utilidade das relações de isótopos como auxiliares da resolução de problemas geológicos.

10-5. OUTROS PROCESSOS DE OXIRREDUÇÃO

Esta discussão de nenhum modo esgota as possibilidades de reações de oxirredução em processos sedimentários. As reações de matéria orgânica, tanto as reações em organismos vivos como nos processos de decomposição, podem ser encaradas como complexas oxidações e reduções envolvendo mudanças de valência do elemento carbono. Colocaremos nossa atenção sôbre estas reações no próximo capítulo. O nitrogênio sofre uma série de mudanças de valência, de + 5 em nitratos a – 3 em sais de amônia, mas estas substâncias são tão raras que dificilmente se justifica em tratamento extenso numa discussão geral. O mesmo se aplicaria para transformações de cloretos em percloretos e de iodetos em iodatos, transformações que são consideráveis sòmente em depósitos de evaporação de algumas localidades.

Mais pertinentes seriam as reações de oxirredução para alguns dos metais mais raros. O cobre, por exemplo, pode existir na natureza como metal nativo, em compostos com uma valência de + 1 (por exemplo, Cu_2S, CuCl), e em compostos com uma valência de + 2 [por exemplo, CuS, $Cu_2(OH)_2CO_3$]. A prata e o mercúrio também apresentam transformações de metal nativo em compostos dentro da gama normal de Eh de ambientes sedimentários. A geoquímica do urânio e do vanádio lida amplamente com transformações de uma valência para outra. As reações dêstes metais, contudo, são raramente consideráveis, exceto nas proximidades de depósitos minerais; por isso nós adiaremos a discussão do comportamento de sua oxirredução para capítulos posteriores sôbre minerais metálicos.

PROBLEMAS

1. Dentre os seguintes processos que se dão em sedimentos ou durante a sedimentação, quais envolvem oxidação, quais envolvem redução e quais não envolvem nenhuma destas reações?
   (*a*) Precipitação de gêsso na evaporação de água do mar.
   (*b*) Perdas de matéria orgânica de um sedimento por decomposição.
   (*c*) Formação de pirita, em sedimentos marinhos, alguns centímetros abaixo da "interface" sedimento-água.
   (*d*) Precipitação de fosfato sob a forma de fluorapatita na água do mar.
   (*e*) Floculação de um solvente de óxido férrico trazido ao mar por um rio.
   (*f*) Precipitação de dióxido de manganês da água do solo passando através de arenitos.
   (*g*) Precipitação de sílica da água de uma terma.

   (*h*) Desenvolvimentos de cristais de gêsso em argilas originalmente ricas em matéria orgânica.
   (*i*) Formação de minerais argilosos, por reação entre sílica dissolvida ou coloidal e alumina, na água do mar.
2. Que concentração de Fe^{++} pode existir em presença de $Fe(OH)_3$ a um pH de 6,5 e um Eh de + 0,30 volt? E a um pH de 8,4 e um Eh de – 0,30 volt?
3. Demonstre que MnO é um agente oxidante mais forte que o $Fe(OH)_3$ em condições de pH 8 e de pH 4.
4. De acôrdo com as Figs. 10-1 e 9-4, quais dos seguintes pares de minerais poderiam coexistir em equilíbrio a 25°C?

pirita e pirolusita	hausmannita e siderita
hematita e pirolusita	rodocrosita e pirita
magnetita e manganita	rodocrosita e hematita

5. A água drenada através de uma "podzol" geralmente tem uma relação Mn/Fe mais alta do que a água original. Sugira uma explicação possível.
6. A água emerge de uma nascente com um pH de 4 e uma concentração de Fe^{++} de 1.000 ppm, desce morro abaixo sôbre uma superfície calcária. Descreva o que seria visto e explique o que acontece.
7. Sob quais condições de Eh, pH, concentrações relativas de Fe^{++} e Ca^{++} poderia a siderita precipitar com pequena, ou nenhuma, presença de calcita?
8. Em água do mar bem arejada o Eh é, geralmente, cêrca de – 0,40 volt e o pH é cêrca de 8,2. Sob tais condições, poderia o manganês precipitar sob a forma de MnO_2 se fôsse adicionada uma quantidade de manganês suficiente para dar uma concentração de Mn^{++} de 1.000 ppm? De 1 ppm? De 0,001 ppm de Mn^{++}?
9. Escreva as reações de elétrodo para os equilíbrios representados pelas linhas *B*, *C*, *D* e *E* na Fig. 10-2 e, para cada reação, mostre como pode ser estabelecida uma equação expressando Eh como uma função do pH e das concentrações dos outros íons. (O importante aqui é a *forma* correta da equação; os potenciais-padrão não precisam ser calculados, mas podem ser representados por E^0.) Poderia alguma destas quatro linhas mudar sua posição se o enxôfre total dissolvido fôsse aumentado de 0,001 *M* para 0,1 *M*? Em que direção seria a mudança?
10. Quais linhas da Fig. 10-3 são análogas às linhas *B*, *C*, *D* e *E* da Fig. 10-2? Para estas linhas, escreva as reações de equilíbrio e mostre como podem ser estabelecidas equações relacionando P_{O_2} ao pH.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

FEELY, H. W. e J. L. KULP, "Origin of Gulf Coast salt-dome sulfur deposits," *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 41, págs 1802-1853, 1957. Simulação em laboratório de processos de oxirredução que fornecem uma explicação razoável para a origem dos depósitos de enxôfre associados às abóbadas salinas da Costa do Gôlfo, e evidências adicionais para a origem postulada, a partir de relações de isótopos de enxôfre e carbono.

GARRELS, R. M. e C. L. CHRIST, *Minerals, Solutions, and Equilibria*, Harper & Row, Publishers, New York, 1965. Uma grande parte do Cap. 7 sôbre diagramas Eh-pH é dedicada a um estudo sistemático da geoquímica do ferro a baixa temperatura.

HEM, J. D. e W. H. CROPPER, "Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials", *U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper* 1459-A, 1959. Um bom resumo dos fundamentos teóricos e uma descrição de experiências relativas a equilíbrios entre íons ferrosos, férricos e hidróxido férrico precipitado. Os exemplares seguintes dêste volume (Water-Supply Papers 1459-B a 1459-E) discutem outros aspectos da geoquímica do ferro a baixa temperatura.

HOLLAND, H. D., "Some aplications of thermodynamic data to problems of ore genesis. Part I", *Econ. Geology*, vol. 54, págs. 184-233, 1959; Parte II, *Econ. Geology*, vol. 60, págs. 1101-1106, 1965. Áreas de estabilidade de compostos metálicos representadas gràficamente como funções da temperatura e das fugacidades do O_2, S_2 e CO_2.

JAMES, H. L., "Sedimentary facies of iron formation", *Econ. Geology*, vol. 49, págs. 235-293, 1954. Uma tentativa de explicação dos diferentes aspectos das "formações de ferro" pré-cambriano na região do Lago Superior como uma função de Eh e pH variáveis em diferentes partes da bacia de deposição.

JAMES, H. L., "Chemistry of iron-rich sedimentary rocks, chap. W in Data of geochemistry" 6.ª ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440-W, 1966. Uma revisão completa da longa controvérsia sôbre a origem dos minérios de ferro sedimentários, incluindo muitas análises, uma discussão teórica dos aspectos baseada nos diagramas Eh-pH, uma hipótese sôbre a origem baseada em extensos trabalhos de campo, uma avaliação crítica da literatura, e ainda uma extensa bibliografia.

KAPLAN, I. R., K. O. EMERY e S. C. RITTENBERG, "Distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments off southern California", *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 27, págs 297-331, 1963. Detalhes sôbre a ocorrência de várias formas de enxôfre em sedimentos marinhos e águas intersticiais, bem como interferências sôbre as reações que nelas ocorrem.

MERO, J. L., "Ocean-floor manganese nodules", *Econ. Geology*, vol. 57, págs. 747-767, 1962. Descrição dos nódulos de manganês e dados sôbre sua distribuição, composição e velocidade de formação.

SCHNELLMANN, W., "Experimentelle Untersuchungen über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit", *Chemie der Erde*, vol. 20, págs. 104-135, 1959. A formação de goethita e hematita pelo envelhecimento de $Fe(OH)_3$ precipitado é comprovada como uma função da temperatura, do pH e dos outros íons na solução.

11 materiais orgânicos nos sedimentos

Os compostos de carbono fabricados por organismos não são muito estáveis. Expostos ao oxigênio, mesmo os mais resistentes se decompõem num período curto, em têrmos geológicos, voltando o carbono ao grande reservatório de dióxido de carbono na atmosfera. Mantidos longe do oxigênio, em águas estagnadas ou por enterramento sob sedimentos em acumulação, os compostos orgânicos não se decompõem completamente, decompondo-se, porém, em substâncias que são mais simples e mais estáveis do que as dos organismos originais. Êsse material orgânico, parcialmente decomposto, é um constituinte da maioria dos sedimentos, perfazendo cêrca de até 2% do pêso total das rochas sedimentárias, e acumulando em sedimentos predominantemente orgânicos, tais como carvão, asfalto e petróleo. Na linguagem do último capítulo, o material orgânico nos sedimentos é um produto de ambientes redutores e é, por sua vez, um importante agente redutor. Tivemos ocasião de mencioná-lo várias vêzes com referência aos processos de oxirredução e agora vamos examiná-lo mais detalhadamente.

11-1. A QUÍMICA DOS COMPOSTOS DE CARBONO

Generalidades

O carbono é um caso único entre os elementos pelo número e complexidade de seus compostos. De todos os compostos conhecidos, aquêles que contêm carbono são, pelo menos, dez vêzes mais numerosos do que os compostos de todos os outros elementos combinados. O estudo destas substâncias forma um ramo especial da química chamado *química orgânica* e os compostos de carbono (exceto alguns mais simples, tais como os óxidos e os carbonatos) são chamados *compostos orgânicos.* A química orgânica é uma matéria complexa e difícil, mas, felizmente, necessitamos conhecer apenas alguns rudimentos para compreendermos o comportamento geológico dos compostos de carbono nos sedimentos.

A capacidade do carbono em formar tantos compostos pode ser atribuída a duas propriedades do átomo de carbono: sua pequena dimensão e seus quatro elétrons de valência. Com êsse número de elétrons, suas ligações com outros átomos são covalentes e não iônicas, e a pequenez do átomo torna estas ligações muito fortes. O quão forte elas podem ser é evidenciado pela dureza do diamante, que consiste em átomos de carbono, cada um ligado a quatro outros por ligações covalentes. Contràriamente ao que acontece com a maioria dos elementos, os átomos de carbono podem se ligar entre si nos compostos ou no elemento e esta capacidade torna possível a formação de um número quase infinito de estruturas moleculares.

A existência de ligações covalentes fortes nos compostos de carbono explica não sòmente seu grande número mas também algumas das suas propriedades genéricas. Por exemplo, a maioria dos compostos de carbono não é muito solúvel na água e aquêles que se dissolvem não são ionizados ou a ionização é muito fraca; encontraremos algumas exceções, nas quais uma estrutura especial torna possível a formação de ligações parcialmente iônicas. As fortes ligações e a inabilidade de ionização significam também que as reações dos compostos de carbono são geralmente lentas quando acontecem a temperaturas ambientes.

Nos próximos parágrafos faremos uma breve revisão da química dos compostos de carbono que são importantes na geologia dos sedimentos.

Hidrocarbonetos

As mais simples das substâncias orgânicas são os *hidrocarbonetos*, compostos que contêm sòmente os elementos carbono e hidrogênio. Um exemplo familiar é a metana, CH_4, o principal constituinte do gás natural e um produto da decomposição parcial de matérias orgânicas em águas estagnadas ("gás de pântano"). Outros hidrocarbonetos encontrados no gás natural e no petróleo são quìmicamente semelhantes à metana; as fórmulas e propriedades de alguns dêstes são apresentados na Tabela 11-1. As misturas dêstes hidrocarbonetos são substâncias familiares: os quatro primeiros são os principais componentes do gás natural; uma mistura dos hidrocarbonetos compreendidos entre a hexana e a decana formam a gasolina; os de $C_{17}H_{36}$ até $C_{22}H_{46}$ são os constituintes do óleo lubrificante; aquêles que contêm mais de 22 átomos de carbono por molécula formam a parafina.

Note-se que o ponto de fusão, ponto de ebulição e a densidade destas substâncias crescem com o pêso molecular. Muitos outros compostos orgânicos correlatos podem ser ordenados em séries dêste tipo e, como regra geral, as propriedades físicas variam regularmente com o aumento do pêso molecular.

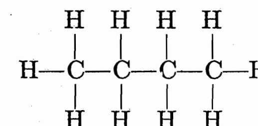
TABELA 11-1 *A série parafínica dos hidrocarbonetos*

Fórmula	Denominação	Ponto de Congelamento (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade g/cm³	
CH_4	Metana	-184	-161		Gases combustíveis
C_2H_6	Etana	-172	-88		
C_3H_8	Propana	-190	-45		
C_4H_{10}	Butana*	-135	1		
C_5H_{12}	Pentana	-132	36	0,631	Éter de Petróleo (nafta)
C_6H_{14}	Hexana	-94	69	0,660	Gasolina
C_7H_{16}	Heptana	-90	98	0,684	
C_8H_{18}	Octana	-57	125	0,707	
C_9H_{20}	Nonana	-51	151	0,718	
$C_{10}H_{22}$	Decana	-32	174	0,747	Querosene
$C_{11}H_{24}$	Undecana	-27	197	0,741	
...	...	...	...	...	
$C_{16}H_{34}$	Hexadecana	+20	288	0,775	

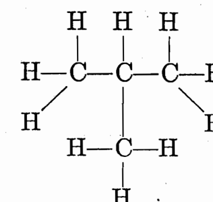
$C_{17}H_{36}$ até $C_{22}H_{46}$, semi-sólidos, constituintes da vaselina e óleos lubrificantes
$C_{23}H_{48}$ até $C_{29}H_{60}$, constituintes da parafina

* Os dados para a butana e hidrocarbonetos mais pesados referem-se a compostos "normais" ou de cadeias retas.

Na butana, C_4H_{10}, os átomos de carbono estão interligados numa cadeia e as valências restantes são saturadas por átomos de hidrogênio. Uma maneira de demonstrar isto é pela representação diagramática da molécula,



Aqui, cada traço representa uma ligação covalente, ou seja, em outras palavras, um par de elétrons compartilhado por dois átomos. O carbono pode formar um total de quatro ligações dêsse tipo, de forma que cada átomo de carbono tem de ser o centro de quatro traços; o hidrogênio, com um único elétron por átomo, só pode formar uma ligação de forma que cada H está ligado por um único traço. Um pequeno malabarismo de átomos e traços indica que êstes pré-requisitos podem ser satisfeitos também com um outro tipo de diagrama:



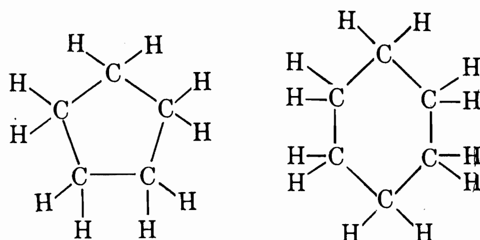
Correspondendo a estas duas representações, vemos que dois gases podem existir com a fórmula C_4H_{10} e as diferentes estruturas moleculares dão aos dois compostos propriedades químicas e físicas ligeiramente diferentes. Para distingui-los, chamamos o primeiro de gás butana normal e o segundo de isobutana.

É óbvio que a possibilidade de formar moléculas com estruturas diferentes que satisfaçam as regras da valência aumentará com o número de átomos de carbono por molécula. A existência de mais de um composto com a mesma fórmula molecular simples mas com estrutura molecular diferente é muito comum na química orgânica e explica, em grande parte, o enorme número de compostos orgânicos. O fenômeno é chamado *isomeria* e as diversas substâncias de mesma composição mas de diferente arquitetura molecular são chamados *isômeros*, e as fórmulas explodidas como as que usamos para as duas butanas são chamadas *fórmulas estruturais.* Tais fórmulas arquitetônicas são a taquigrafia da química orgânica para descrever as propriedades de compostos orgânicos e prever suas reações. A necessidade de distinguir isômeros é sòmente um dos exemplos das múltiplas utilidades dêste tipo de fórmulas.

Resumindo, os hidrocarbonetos até agora estudados caracterizam-se por cadeias de átomos de carbono em suas moléculas. As cadeias são retas nos compostos normais e ramificadas nos isômeros. Êstes compostos também se caracterizam pelo fato de que tôdas as valências estão satisfeitas, o que significa, em outras palavras, que sòmente uma ligação simples ou um único par de elétrons forma a ligação entre cada par de átomos. Os hidrocarbonetos com estas características são chamados hidro-

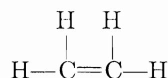
carbonetos *alifáticos* ou *parafínicos.* Êles são o principal constituinte do petróleo e do gás natural, e podem ser obtidos em grandes quantidades por destilamento de carvão.

Os átomos de carbono podem ser ligados em anéis, bem como em cadeias abertas. Dois compostos simples com estruturas cíclicas são a ciclopentana, C_5H_{10}, e a ciclohexana, C_6H_{12}:



Êstes dois compostos são componentes importantes de alguns petróleos. Coletivamente, compostos com êste tipo de anel são chamados *cicloparafínicos* (ou *naftênicos* ou *polimetilênicos*). Êles se assemelham aos hidrocarbonetos alifáticos, pois tôdas as valências estão satisfeitas, uma característica que descrevemos dizendo que todos os compostos vistos até agora são compostos *saturados.*

Em contraste com os hidrocarbonetos saturados, existem outros com insuficientes átomos de hidrogênio para satisfazer tôdas as valências de carbono. Um simples exemplo é o gás etileno, C_2H_4:

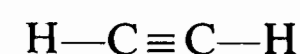


A fim de preservar a valência 4 do carbono, devemos desenhar duas ligações entre os dois átomos de carbono; em outras palavras, dois pares de elétrons devem ser compartilhados em lugar de um. Compostos dêste tipo são chamados *não-saturados* e a ligação entre os átomos de carbono é chamada *ligação dupla.* Comparados com os compostos saturados, os não-saturados são muito mais reativos. Por exemplo, o etileno reage com ácidos



$$C_2H_4 + HCl \rightarrow C_2H_5Cl$$

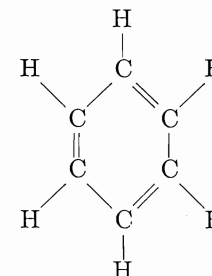
enquanto que o composto saturado, etana, é indiferente aos ácidos. Os compostos não saturados de cadeias retas e de cadeias ramificadas de átomos de carbono (hidrocarbonetos *olefínicos*) formam uma série análoga à série parafínica (C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, ...); são também possíveis outras séries de compostos contendo duas ou mais ligações duplas por molécula. Existem também compostos com um grau de insaturação mais alto, como, por exemplo, o acetileno, C_2H_2:



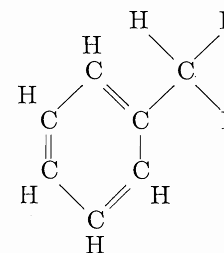
$$H—C \equiv C—H$$

Alguns dêstes hidrocarbonetos não-saturados são produzidos pela destilação destrutiva do carbono, mas os compostos em si são pràticamente inexistentes na natureza. É presumível, que êles sejam demasiadamente reativos para persistirem num ambiente natural.

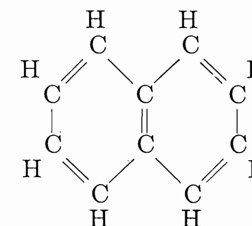
Alguns hidrocarbonetos não-saturados com anéis de átomos de carbono são, no entanto, mais estáveis do que aquêles com cadeias de carbono; sua estabilidade é suficientemente alta para que êles persistam sob a forma de alguns dos constituintes mais importantes de alguns petróleos. O hidrocarboneto anelar mais simples dêste tipo é o benzeno, C_6H_6:



Outros consistem em um núcleo benzênico com "cadeias laterais" de átomos de carbono, e outros, ainda, de dois ou mais anéis benzênicos conjugados:



Tolueno



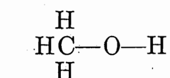
Naftaleno

Coletivamente, êsses compostos são chamados hidrocarbonetos *aromáticos*, pois muitos dêles têm um odor agradável.

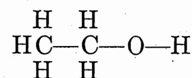
Isto ainda está longe de completar o catálogo dos hidrocarbonetos. Certas substâncias familiares, tais como a borracha e a terebentina, são hidrocarbonetos cuja estrutura é muito mais complexa do que as que vimos até agora. Mas, para os fins geológicos, os quatro grupos acima mencionados — o parafínico, o cicloparafínico, o olefínico e o aromático — são os únicos que apresentam interêsse.

Álcoois

As fórmulas estruturais dos álcoois são semelhantes às dos hidrocarbonetos, mas um ou mais dos átomos H são substituídos por grupos OH. Os dois álcoois mais simples e mais conhecidos são

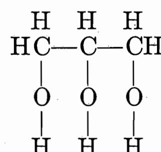


álcool metílico
(álcool de madeira)



álcool etílico
(álcool de cereais)

Êstes compostos ocorrem na natureza sòmente de maneira efêmera, como resultado de alguns tipos de decomposição orgânica. Do ponto de vista geológico tem maior interêsse o álcool de glicerina (ou glicerol):

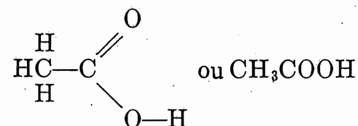


Êste composto é uma das unidades estruturais das graxas e dos óleos, e são os possíveis materiais de origem na formação dos hidrocarbonetos de petróleo.

Ácidos Orgânicos

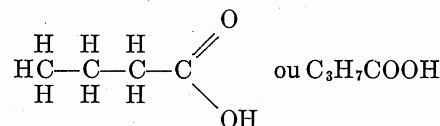
A maioria dos compostos orgânicos que se comportam como ácidos contêm em suas moléculas o grupo —C(=O)—O—H ou —COOH, chamado grupo *carboxila.*

Dois exemplos simples são



ou CH_3COOH

ácido acético

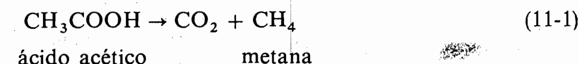


ou C_3H_7COOH

ácido butírico

O primeiro dêstes é o ácido do vinagre e o segundo é o da manteiga rançosa. O átomo H do grupo carboxila é capaz de uma fraca ionização, cujo grau (e, conseqüentemente, o grau de acidez) depende do comprimento da cadeia de carbono e dos tipos de átomos ligados a ela. Os ácidos orgânicos são encontrados nos solos e em matéria orgânica em decomposição e, pelo menos localmente, são importantes agentes de climatização.

Os ácidos orgânicos são de particular interêsse na geologia por sua capacidade de decompor-se em dióxido de carbono e hidrocarbonetos:



$$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4 \qquad (11\text{-}1)$$

ácido acético — metana

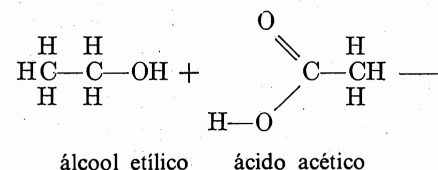
Esta decomposição pode ser provada por aquecimento, pela ação de certas bactérias e pelo bombardeio por partículas da decomposição radioativa. É óbvio que isto pode ser uma das etapas na formação de petróleo e gás natural.

Os *ácidos húmicos* são um tipo especial de ácidos orgânicos formados pela neutralização de uma solução obtida pelo tratamento da madeira por um álcali forte. Suas moléculas são grandes mas os detalhes da estrutura são incertos. Os ácidos húmicos em si são fracamente ácidos; também os materiais chamados "ácidos húmicos" na literatura geológica contêm, provàvelmente, moléculas menores e de maior acidez (Sec. 4-4).

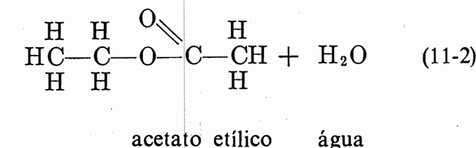
O grupo de ácidos chamados *ácidos graxos* são aquêles cujas moléculas consistem num hidrocarboneto parafínico com um dos átomos H substituído por um grupo carboxila. O ácido acético e o ácido butírico, por exemplo, são elementos simples dêsse grupo. A designação "graxo" vem do fato de que alguns membros dêste grupo são unidades estruturais das complexas moléculas das gorduras.

Graxas e Óleos

A reação entre um álcool e um ácido (orgânico ou inorgânico) é chamada de *esterificação* e os produtos são a água e um composto chamado de *éster*. Por exemplo,



álcool etílico — ácido acético

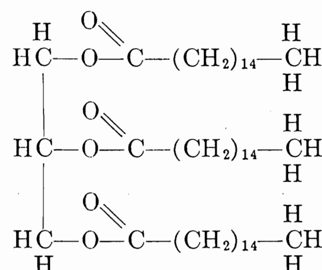


(11-2)

acetato etílico — água

À primeira vista, a reação se assemelha à neutralização, pois o OH de uma molécula reage com um H da outra formando água. No entanto, a esterificação é um processo lento, geralmente incompleto, e o éster resultante é, em geral, um líquido não-ionizado de odor adocicado e não um sal cristalino.

Geològicamente, os ésteres mais importantes são graxas e óleos, compostos cujas moléculas consistem de glicerina combinada com um ou mais ácidos graxos de cadeia longa. Um caso típico é o palmitato de glicerila:

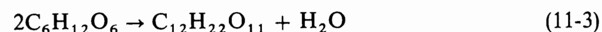


Nas graxas sólidas, as cadeias de carbono são saturadas, e nos óleos líquidos, insaturadas. Na maioria dos casos, as cadeias não apresentam ramificações, e as mais abundantes são aquelas que contêm um número par de átomos de carbono entre 12 e 18. As graxas e óleos reagem muito lentamente com a água liberando glicerina e ácidos graxos; esta hidrólise [o reverso da esterificação, Eq. (11-2)] pode ser acelerada por aquecimento ou pela ação catalítica de compostos orgânicos chamados enzimas.

As graxas e outros ésteres de ácidos de cadeia longa estão incluídos num grupo mais amplo de compostos orgânicos chamados *lipídios*. Uma outra classe de lipídios, freqüentemente encontrada em materiais geológicos, são as *cêras*, que são ésteres de álcoois simples (um grupo OH por molécula) contendo cadeias de 16 a 36 átomos de carbono.

Carboidratos

Uma outra importante classe de compostos produzidos por organismos é a dos carboidratos, assim chamados porque suas fórmulas parecem consistir de carbono combinado com água; em outras palavras, êles consistem de carbono, hidrogênio e oxigênio, e o número de átomos de hidrogênio é sempre duas vêzes o de átomos de oxigênio. Os carboidratos mais simples são os açúcares, tais como a glicose, $C_6H_{12}O_6$. Os carboidratos mais complexos podem ser considerados como cadeias destas unidades de 6 carbonos com cada ligação na cadeia, depois da primeira, perdendo uma molécula de água: $C_6H_{12}O_6 \cdot C_6H_{10}O_5 \cdot C_6H_{10}O_5 \ldots$. As plantas conseguem esta ligação das unidades de carboidratos através de reações que ainda não foram reproduzidas em laboratório; um exemplo disso seria a formação do açúcar comum (sacarose):



$$2C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \quad (11\text{-}3)$$

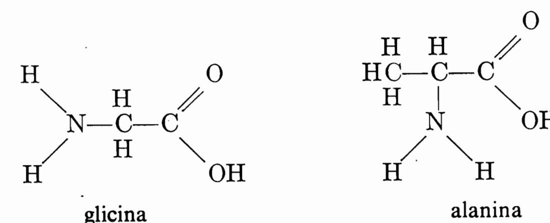
Os carboidratos contendo apenas algumas unidades por molécula (geralmente três ou menos) são chamados *açúcares*; os de cadeias mais longas, representados pela fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_x$, são os *amidos*; e aquêles nos quais o índice x atinge valôres da ordem de alguns milhares são chamados *celuloses*.

A maioria dos carboidratos decompoe-se fàcilmente, seja por oxidação, formando CO_2 e H_2O, seja por decomposição anaeróbica, formando uma série de compostos de carbono mais simples do que os originais. O primeiro passo na decomposição é a hidrólise das cadeias longas [o oposto da Eq. (11-3)] estabelecendo unidades $C_6H_{12}O_6$ individuais livres. Por desidratação e redução é concebível que estas unidades possam ser alteradas a hidrocarbonetos, mas o processo não é tão simples e tão direto como para os ácidos graxos. Os carboidratos mais simples não são conhecidos em sedimentos do passado, mas celusoses resistentes têm sido registradas nas linhitas do início da era terciária.

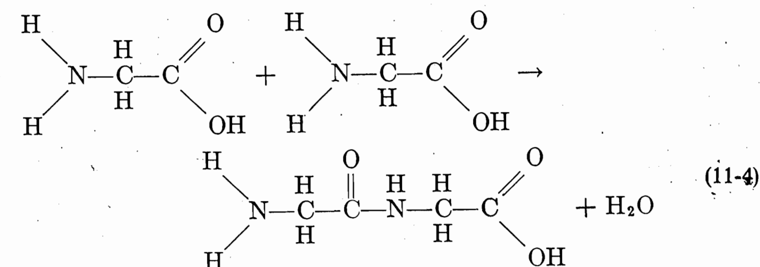
Um tanto similares à celulose, e, ocorrendo conjuntamente com a celulose em vegetações madeireiras, são os compostos denominados *ligninas*. Êstes assemelham-se aos carboidratos em sua composição global, mas as relações entre C e H entre C e O são menores; entre H e O é maior. A estrutura é complexa e difícil de caracterizar em têrmos simples. Em geral, as ligninas são mais resistentes à decomposição do que os carboidratos.

Proteínas

As proteínas estão entre os compostos orgânicos mais complexos. Estas, além de carbono, sempre contêm nitrogênio, hidrogênio e oxigênio, e algumas contêm um pouco de enxôfre, bem como fósforo. As complexas moléculas de proteínas podem ser rompidas por hidrólise (uma reação que, na natureza, é catalisada pelas enzimas, mas que, provàvelmente, se realizariam lentamente sem sua adição), formando unidades denominadas *aminoácidos*, dos quais são exemplos a glicina e a alanina:



O grupo NH_2 ("grupo amina") de uma molécula pode reagir com o grupo carboxila de outra molécula, pelo do mecanismo através do qual as plantas e os animais podem formar longas cadeias de aminoácidos nas enormes moléculas das proteínas. Um simples exemplo dêste mecanismo de ligação é a reação entre duas moléculas de glicina:



Cadeias de aminoácidos constituídas desta maneira por organismos vivos contêm milhares, ou dezenas de milhares, de átomos. As tentativas em reproduzir o processo no laboratório têm, quando muito, resultado em cadeias curtas, muito mais simples do que as proteínas naturais.

As proteínas se decompõem tão fàcilmente que elas não são encontradas em rochas mais antigas que as pleistocênicas. A primeira etapa da decomposição é a hidrólise, formando os aminoácidos [ilustrada pelo inverso da Eq. (11-4)]. Os aminoácidos variam muito em sua resistência à decomposição; alguns desaparecem ràpidamente, seja em ambientes oxidantes, seja em ambientes redutores, mas alguns são tão estáveis que traços dêles podem ser detectados em rochas tão antigas quanto as pré-cambrianas. Durante a decomposição, o nitrogênio de um aminoácido apresenta-se sob a forma de N_2 ou de NH_3 (por isso há o odor de amônia tão comum nas proximidades de animais mortos). Sob condições oxidantes, o carbono atinge seu estado final sob a forma de CO_2, mas em ambiente redutor a cadeia de carbono pode permanecer intacta. Isto significa que os aminoácidos, pela perda de nitrogênio, podem ser transformados em simples ácidos orgânicos, a partir dos quais os hidrocarbonetos podem se formar exatamente da mesma maneira como êles são formados a partir de ácidos resultantes da hidrólise de graxas.

A substância denominada *quitina*, freqüentemente descrita como uma proteína muito resistente, é encarada mais apropriadamente como um derivado da celulose, com um grupo $NHCOCH_3$ substituído por um átomo de H em cada unidade $C_6H_{10}O_5$. A quintina serve como matéria estrutural em muitos organismos, e é tão resistente à decomposição que é preservada em restos de invertebrados, em rochas tão antigas quanto as cambrianas.

Metais em Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos contendo metais têm uma considerável importância geoquímica porque alguns dos metais mais raros, em particular o vanádio, o molibdênio e o níquel, enriquecem consideràvelmente a matéria orgânica de alguns sedimentos. Existem três possíveis posições que podem ser ocupadas por um átomo metálico numa molécula orgânica: (1) Êle pode substituir o hidrogênio de um grupo carboxila, formando um sal como o acetato de sódio, por exemplo. Muitos dêsses sais são solúveis em água, ionizando-se e formando catíons metálicos e aníons orgânicos. (2) Pode se ligar diretamente ao átomo de carbono de um radical orgânico, formando um composto chamado *metalo-orgânico*; o exemplo mais familiar é o chumbo tetraetila, $Pb(C_2H_5)_4$, o ingrediente antidetonante da gasolina. (3) Êle pode formar o centro de uma complexa estrutura anelar, ligando-se aos átomos de carbono do anel através de elementos intermediários N, O ou S. Êstes são os compostos chamados *quelatos* dos quais a clorofila das plantas (Fig. 11-1) e a hemina da hemoglobina dos animais são exemplos típicos.

A importância relativa dêstes três tipos de compostos metálicos nos materiais geológicos é ainda desconhecida. O grupo dos quelatos, chamado *porfirinas*, foi o que recebeu maior publicidade, uma vez que exemplares dêsse grupo foram encontrados no petróleo fornecendo uma das provas mais convincentes de que o petróleo deve ser preponderantemente de origem orgânica.

Compostos Òticamente Ativos

Sabe-se, desde há muito, que alguns compostos orgânicos têm a propriedade de girar a plano de polarização de um facho de luz polarizada que os atravesse. Uma das grandes descobertas de Pasteur foi que tal "atividade ótica" se limita a compostos

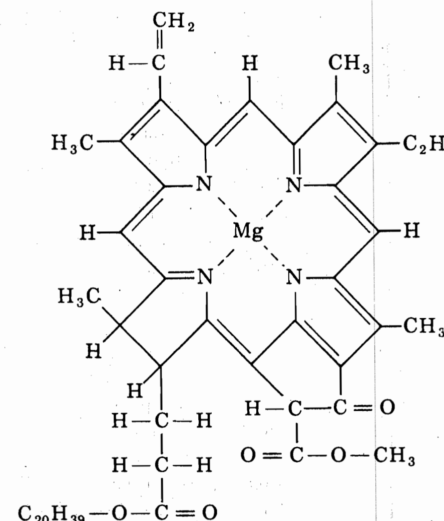
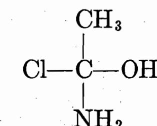


FIG. *11-1. A estrutura da clorofila, um composto quelato típico. Cada vértice sem indicação da estrutura complexa em anel é ocupado por um átomo de carbono. As porfirinas do petróleo têm estruturas básicas semelhantes, mas (1) algumas das cadeias laterais são modificadas ou ausentes e (2) o magnésio no anel do quelato é ou ausente ou substituído por níquel ou vanádio.*

cujas moléculas contêm um átomo de carbono ligado a quatro grupos atômicos *diferentes*, como por exemplo,



Os quatro grupos podem ser dispostos no espaço em tôrno do átomo de carbono de duas maneiras diferentes (veja Fig. 11-2). Note-se que um arranjo é a exata reflexão do outro, de forma que não existe a possibilidade de superposição.

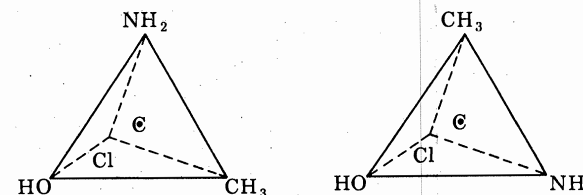


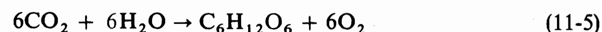
FIG. *11-2. Isômeros óticos.*

Dois isômeros dêste tipo, chamados *isômeros óticos*, giram o plano da luz polarizada de um mesmo ângulo, mas em sentidos opostos. Quando tais compostos são preparados em laboratório, sempre resultam quantidades iguais dos dois isômeros, de maneira que não há atividade ótica aparente; porém, organismos vivos têm a capacidade de fabricar um dos isômeros com exclusão do outro. Assim, se um material natural, contendo compostos de carbono, aparenta ter atividade ótica, a conclusão incontestável é que organismos vivos desempenharam um papel na sua formação. O fato de o petróleo conter compostos òticamente ativos é uma segunda prova importante de que sua formação se deve a processos orgânicos e não inorgânicos.

11-2. REAÇÕES ORGÂNICAS

Mencionaremos algumas reações orgânicas que aparecem com freqüência nos ambientes geológicos.

A *fotossíntese* é um têrmo genérico que descreve qualquer combinação química efetuada com auxílio da luz, sendo também empregada para descrever a reação pela qual plantas verdes fabricam carboidratos a partir de CO_2 e H_2O, usando a luz solar para fornecer a energia necessária para esta reação endotérmica, utilizando o pigmento verde clorofila como catalisador. De uma forma geral o processo pode ser simbolizado



$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad (11\text{-}5)$$

mas é, na realidade, muito mais complicado, envolvendo uma série de etapas que não estão ainda perfeitamente compreendidas. Esta reação é a fonte primordial de todo o material orgânico nas plantas e nos animais; não sòmente os carboidratos mas também as gorduras e as proteínas são fabricadas a partir de carbono fixado da forma acima. Esta reação é também essencial para a contínua renovação do suprimento do oxigênio da atmosfera.

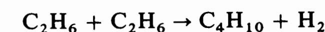
A *decomposição aeróbica*, decomposição, na presença de grandes quantidades de oxigênio livre, pode ser simbolizada como o reverso da fotossíntese. Da mesma maneira que a reação direta, ela pode se dar em múltiplas etapas complicadas, mas os produtos finais são dióxido de carbono e água. A mesma reação ocorre mais ràpidamente quando a matéria orgânica é queimada, e é sob esta forma que ela é utilizada pelos animais para fornecer energia no processo da respiração. Os três processos, de decomposição, combustão e respiração, são os principais responsáveis pela manutenção das reservas de dióxido de carbono da atmosfera.

Decomposição anaeróbica, decomposição na ausência ou quase ausência de oxigênio, é um processo mais complicado no qual os compostos orgânicos passam por uma espécie de combustão interna parcial. Grande parte do oxigênio presente no composto original combina com o carbono, formando monóxido de carbono; o resto do carbono pode formar hidrocarbonetos ou ligar-se com o hidrogênio e uma pequena quantidade de oxigênio, formando compostos de estrutura complexa. A direção, na qual a decomposição anaeróbica se dará, depende de muitos fatôres: a natureza do material original, a temperatura, o grau de exclusão do oxigênio e os tipos de bactérias presentes.

A *redução*, quando referida a reações orgânicas, significa qualquer processo no qual a quantidade de oxigênio num composto é reduzida, ou a quantidade de hidrogênio é aumentada. Se um composto orgânico, contendo oxigênio, é convertido num hidrocarboneto, não importa por que método, a reação envolve redução. Se

o hidrogênio é acrescentado a um composto não-saturado a fim de formar o composto saturado, o processo também é uma redução. As reações de redução nas quais há acréscimo de hidrogênio são freqüentemente chamadas de *hidrogenação*.

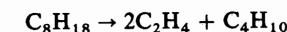
A *polimerização* é um têrmo genérico para descrever qualquer processo em que há formação de moléculas grandes pela junção de moléculas menores. Nas plantas, as reações pelas quais as unidades hexacarbônicas de açúcar juntam-se para formar amidos e celulose, bem como aquelas nas quais os aminoácidos se combinam para formar as longas cadeias das proteínas, são casos típicos de polimerização. Uma das hipóteses quanto à origem do petróleo considera a polimerização de hidrocarbonetos simples em hidrocarbonetos complexos, de acôrdo com reações do tipo



$$C_2H_6 + C_2H_6 \rightarrow C_4H_{10} + H_2$$

Note-se que tais reações entre hidrocarbonetos saturados resultarão sempre na formação de hidrogênio como subproduto.

A reação oposta, o fracionamento de moléculas grandes em unidades menores, é chamada *despolimerização*; exemplos imediatos são a transformação do amido em açúcar e da proteína em amioácidos. As reações de despolimerização dos hidrocarbonetos de cadeia longa, efetuadas por meio de calor ou catálise, ou ambos, é freqüentemente chamada de destilação fracionada (*cracking*); um exemplo simples é o fracionamento da octana:



$$C_8H_{18} \rightarrow 2C_2H_4 + C_4H_{10}$$

Note-se que a destilação fracionada em hidrocarbonetos saturados também deve sempre produzir compostos não-saturados, a não ser que haja hidrogênio presente durante o fracionamento.

Características das Reações Orgânicas

Como é evidenciado pela discussão acima, os processos orgânicos na natureza em vários aspectos importantes, diferem das reações inorgânicas que foram vistas até agora. Os materiais originais são geralmente misturas complexas e não compostos simples, e, pelo menos para alguns dos constituintes, não se conhecem as fórmulas precisas. As reações são lentas e freqüentemente incompletas; a maneira geral como os componentes da mistura reagem pode ser descrita, mas os detalhes da reação de cada substância são freqüentemente obscuros. Ainda mais, uma molécula orgânica complexa geralmente pode reagir de diversas maneiras, sendo as diferentes reações mais ou menos equivalentes energèticamente e uma ou outra delas será favorecida por catalisadores orgânicos chamados enzimas.

Estas diferenças significam que conceitos como equilíbrio, energia livre e potenciais de oxidação, nos quais baseamos considerávelmente as discussões anteriores, não são de grande ajuda. Para reações orgânicas de laboratório, onde as substâncias individuais podem ser isoladas e as variáveis controladas, êstes conceitos quantitativos são ainda aplicáveis, mas para reações na natureza êles nos fornecem poucas informações, informações estas que não poderiam ser obtidas a partir das observações qualitativas. No estudo da química orgânica, as idéias frutíferas que têm aplicações geológicas são aquelas que se referem à arquitetura das moléculas: a maneira pela qual os diversos grupos de carbono encaixam-se para formar estruturas moleculares,

e as propriedades que êstes grupos dão às moléculas nas quais êles ocorrem. A capacidade de prever o comportamento dos materiais orgânicos nos ambientes geológicos depende principalmente de uma compreensão de como as grandes classes de moléculas, com estruturas semelhantes, comportam-se quando variam as condições de temperatura, pressão e composição das soluções.

RESUMO. Esta rápida revisão da química foi estritamente limitada a compostos e processos de interêsse no estudo dos fenômenos geoquímicos. Os hidrocarbonetos ocuparam um lugar preponderante, pois êles são os principais constituintes dos óleos e gases naturais, e são, também, componentes importantes obtidos pelo aquecimento do carvão. Entre os compostos mais complexos foram mencionados apenas aquêles que constituem as possíveis fontes de óleo e carvão: graxas, carboidratos, proteínas, e alguns materiais menos abundantes, porém mais resistentes. Os processos gerais de fotossíntese, decomposição, polimerização e despolimerização são aquêles aos quais as substâncias, geològicamente importantes, estão continuamente submetidas.

Esta revisão consistiu inteiramente em afirmações de fatos conjugados com expressões dogmáticas sôbre a química orgânica teórica. Isto é, evidentemente, um desvio da nossa prática habitual de não aceitar conclusões até que suas bases tenham sido demonstradas. As conclusões sôbre isômeros, sôbre fórmulas estruturais, e sôbre a formação de compostos complexos podem se amplamente verificadas experimentalmente. Porém, isto é química orgânica e não geoquímica, e um desenvolvimento mas detalhado desviaria consideràvelmente o nosso assúnto principal.

11-3. CARBONO NAS ROCHAS

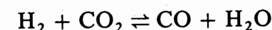
Rochas Ígneas

O carbono elementar ocorre nas rochas ígneas quando os dois cristais formam grafita e diamante. A pressões ordinárias, a grafita é a forma estável em qualquer temperatura; o diamante só é estável a pressões altas. Lògicamente, o diamante só é encontrado junto com corpos ultramáficos, cuja forma tubular e estrutura fragmentária sugerem que foram ràpidamente movidos para cima a partir de grandes profundezas ou de sob a crosta. Nas profundezas, onde presumìvelmente se formam as rochas diamantíferas, a pressão do pêso das rochas que se encontram acima delas seria suficiente para tornar o diamante estável. A origem do carvão nas rochas ígneas permanece uma questão aberta. Nas rochas derivadas por diferenciação das partes profundas da crosta ou do manto superior, é possível que o carbono seja um constituinte original; no material ígneo formado pela fusão parcial de rochas preexistentes, uma possível fonte são o material orgânico e os carbonatos dos sedimentos precedentes.

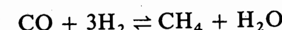
Os carbetos, compostos de metal com carbono, não são encontrados em rochas terrestres, mas foram detectados como constituintes secundários dos meteoritos. Sua ocorrência nos meteoritos levou à especulação de que êles podem existir nas profundezas da terra e que sua reação com a água produziu a metana e outros hidrocarbonetos por vêzes encontrados nos gases vulcânicos e nas cavidades das rochas graníticas.

Os principais gases de carbono encontrados em fumarolas em áreas vulcânicas e obteníveis, como traços, pelo aquecimento de rochas ígneas são CO_2, CO e CH_4.

As quantidades relativas dos três são provàvelmente determinadas pelo equilíbrio nas seguintes reações:



$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$



$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

A posição do equilíbrio depende das concentrações de H_2 e H_2O e, conseqüentemente, do estado de oxidação da lava com a qual os gases de carbono estão associados. O CO_2 deverá ser o gás principal em ambientes oxidantes (H_2O alto) e o CH_4 nos ambientes redutores (H_2 alto). Êsses gases de carbono, encontrados em e com rochas ígneas são, provàvelmente, em parte, novos, mas parte da metana que é observada escapando das lavas que escorreram sôbre solos e vegetação pode ser mais plausivelmente explicada como um produto da decomposição da matéria orgânica enterrada e aquecida.

O carbono ocorre esparsamente nas rochas ígneas sob forma de carbonato e sua ocorrência é sob forma de grupos carbonato na estrutura dos cristais de apatita e escapolita. A calcita não é desconhecida como um componente secundário de rochas ígneas ordinárias, mas há comumente incerteza se ela é um constituinte primário, se é um resíduo de xenólito de calcário parcialmente assimilado, ou se é um mineral introduzido mais tarde, durante a alteração da rocha por soluções. As rochas peculiares denominadas carbonatitas – volumes de muitos quilômetros quadrados de seção transversal, consistindo, em grande parte, de carbonatos simples e apresentando relações instrutivas com seus ambientes – podem representar, em grande escala, carbonatos ígneos, no sentido de que elas podem ter solidificado a partir de um magma consistindo principalmente de matéria carbonatada. Recentes trabalhos experimentais sôbre sistemas água-carbonato a altas temperaturas e pressões indicam que difusões de água ricas em carbonato podem de fato formar-se sob condições geològicamente razoáveis, de modo que a explicação das carbonatitas através dos magmas carbonatados não parece tão fantástica como a antiga literatura algumas vêzes sugere.

Um material betuminoso prêto é algumas vêzes encontrado em veios, ou próximo de veios contendo sulfetos metálicos. Se, para a origem dos metais, é postulada uma fonte ígnea, certamente não será fora de propósito assumir um fonte similar para o betume. Como alternativa, o betume pode ser explicado como um material orgânico destilado de leitos sedimentários atravessados pelos veios. Uma clara decisão entre as duas hipóteses raramente é possível.

Conseqüentemente, em geral, quando carbono ou compostos de carbono são encontrados em rochas ígneas, ou próximos destas, surge a questão de o carbono ter vindo do interior da terra como material recente ou se é derivado de matéria orgânica e carbonato de rochas sedimentárias adjacentes ou assimiladas. Parece razoàvelmente estabelecido, fora de dúvidas, que uma parte do carbono tenha escapado para a superfície da terra, a partir do seu interior, durante os tempos geológicos (Sec. 21-5), mas, localmente, relações de campo dão boas provas de que os materiais sedimentários deram uma substancial contribuição de carbono contido nas rochas ígneas. Para a maioria das ocorrências, apenas a partir de evidências geológicas, as quantidades relativas provenientes das duas fontes possíveis podem apenas ser assumidas. Em alguns casos, a origem provável pode ser determinada a partir de medições da relação dos isótopos estáveis do carbono, C^{12} e C^{13}, desde que os isótopos mais leves apresentem uma concentração ligeiramente preferencial em materiais orgânicos.

Rochas Sedimentárias

O carbono elementar ocorre em rochas sedimentárias apenas sob a forma de detritos granulares de diamante ou grafita. A maior parte do carbono sedimentário está sob a forma de carbonatos, mas uma grande quantidade ocorre em várias misturas de compostos orgânicos. É êste material de proveniência orgânica que apresenta especial interêsse aqui.

A nomenclatura de materiais orgânicos sedimentários é ambígua e redundante. Isto é quase inevitável, em vista da ampla gama de características das diferentes misturas orgânicas, da extrema variedade local, e das dificuldades em encontrar propriedades diagnósticas tanto de natureza petrográfica como de natureza química. A palavra *betume* é com freqüência utilizada, de forma livre, pràticamente para qualquer material orgânico em rochas; mais estritamente ela deveria referir-se a misturas de hidrocarbonetos líquidos ou sólidos amplamente solúveis em dissulfeto de carbono. Assim, o petróleo é um betume líquido. *Asfalto* é um betume sólido ou semi-sólido com um ponto de ebulição na faixa de 65 a 98°C; estritamente, o têrmo deveria ser limitado ao material sólido associado a ou proveniente de óleos com um alto teor de hidrocarbonetos cicloparafínicos ("produtos asfálticos não-refinados"). O correspondente betume sólido ou semi-sólido, associado com petróleo rico em hidrocarbonetos parafínicos ("produtos parafínicos não-refinados"), é denominado *ozoterita*; êle consiste principalmente de hidrocarbonetos cujas moléculas têm de 25 a 29 átomos de carbono. Outros betumes sólidos, não tão bem definidos, são a gilsonita e o cerogênio. Contrastando com o betume, o *carvão* consiste, na maior parte, de material orgânico consideràvelmente não-solúvel em solventes orgânicos; êle contém pouco ou nenhum material sob a forma de hidrocarboneto, mas fornece hidrocarbonetos pela destilação destrutiva. Os hidrocarbonetos provenientes do carvão incluem os pertencentes tanto à série alifática como à série aromática e, ao contrário dos do petróleo, incluem também os da série olefínica. Um outro nome, freqüentemente aplicado a material orgânico sólido, especialmente aos constituintes do xisto negro, é *sapropel*; êle pode abranger tanto substâncias carboníferas como betuminosas, mas é predominantemente um betume. O sapropel de xisto oleoso, a partir do qual podem ser destiladas grandes quantidades de hidrocarbonetos de petróleo, é denominado *cerogênio*.

Rochas Metamórficas

O carbono de rochas metamórficas aparece principalmente sob a forma de grafita e minerais carbonatados, ambos, em geral, de origem primordialmente sedimentária. Um aumento no grau metamórfico é freqüentemente refletido no grau de perfeição da estrutura cristalina da grafita. O *antracito* é um produto do metamorfismo térmico ou tectônico brando do carvão; um aumento no metamorfismo térmico converte o antracito em grafita. Os materiais prêtos, de alta dureza, ricos em carbono, denominados *antraxolito* e *shungita* são provàvelmente equivalentes metamórficos do betume.

11-4. ORIGEM DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa e variável de hidrocarbonetos. Uma idéia de quanto varia sua composição é dada pela Tabela 11-2, a qual apresenta as composições de "destilação sem fracionamento" (sem *cracking*) destiladas a partir de diferentes petróleos a temperaturas entre 40 e 102°C. A maioria dos petróleos contêm, ao lado

TABELA 11-2. *Composição percentual de gasolinas obtidas por destilação fracionada sem cracking de petróleo de várias origens. As composições referem-se às frações obtidas entre* 40 *e* 102°*C*.*

Tipo de hidrocarboneto	Ponca, Okla.	Winler, Tex.	Conroe, Tex.	Midway, Calif.	Greendale, Mich.	Bradford, Penna.	East Texas
Parafina normal	35,3	9,5	17,6	9,9	62,2	34,1	24,6
Parafina ramificada	20,2	61,4	19,6	21,4	13,0	32,0	27,1
Alquilciclopentano †	23,1	20,4	16,6	40,7	7,8	13,4	25,9
Alquilciclohexano †	20,2	8,2	42,6	27,4	15,5	20,0	21,9
Aromática	1,1	0,5	3,6	0,6	1,5	0,5	0,5

* Fonte: *American Chemical Society Monograph* 121, 1953.

† O têrmo *alquil* refere-se a um radical obtido pela remoção de um H de um hidrocarboneto metana. Exemplos de radicais alquil são metil (CH_3–), etil (C_2H_5–) e butil (C_4H_9–). Um alquilciclopentano é um hidrocarboneto cuja molécula consiste no anel ciclopentano com um ou mais de seus hidrogênios substituídos por grupos alquil.

dos hidrocarbonetos, pequenas quantidades de outras substâncias, especialmente porfirinas e compostos òticamente ativos. Hidrocarbonetos olefínicos, hidrogênio livre e monóxido de carbono são quase ou completamente inexistentes.

Esta espécie particular de mistura de compostos orgânicos não foi observada formando-se na natureza e nem foi produzida em laboratório sob condições concebíveis de existir na natureza. Conseqüentemente, o campo permanece aberto a hipóteses sôbre sua origem e o número de hipóteses apresentadas é muito grande. O problema é peculiarmente difícil porque o petróleo é um fluido: isto significa que êle pode ter migrado para longe do seu local de formação e que êle não pode reter fósseis ou características estruturais que poderiam fornecer sugestões sôbre sua origem.

Nos primeiros anos dêste século, era amplamente defendida uma origem inorgânica. A metana encontrada em algumas emanações vulcânicas e em inclusões fluidas de rochas ígneas era suposta como indicativa da contínua transpiração dêste gás a partir do interior da terra durante os tempos geológicos; pensava-se, então, que a metana, na parte superior da crosta, sofria a polimerização, por um processo nunca descrito precisamente, originando hidrocarbonetos de pêso molecular mais alto. Diversas objeções sérias, baseadas na geologia e na química, reduziram os proponentes desta hipótese a uma pequena minoria. Pelo lado químico, é difícil conciliar a presença de porfirinas e de compostos òticamente ativos com uma origem inorgânica, e é difícil imaginar um mecanismo plausível para a polimerização em grande escala da metana. Do ponto de vista geológico, o argumento mais contundente é a ocorrência quase invariável de petróleo em rochas sedimentárias. Nos poucos lugares de onde o óleo é bombeado de rochas ígneas e metamórficas fraturadas, sua fonte é claramente em sedimentos adjacentes. Há atualmente pequenos argumentos sôbre a hipótese de que o óleo tenha uma origem orgânica – que êle se forma por algum tipo de alteração anaeróbica no material orgânico de sedimentos e rochas sedimentárias.

Naturalmente, isto não é negar que a metana ocorra em algumas rochas ígneas, em locais associados a diminutas quantidades de hidrocarbonetos gasosos mais pesados e betumes sólidos. É igualmente inegável que o carbono e o hidrogênio do petróleo devem ter uma origem fundamentalmente inorgânica em alguma época do passado remoto da Terra. A questão é simplesmente se os constituintes do petróleo, sob a forma que os encontramos atualmente, formaram-se principalmente por decomposição de compostos produzidos por organismos vivos ao invés de diretamente a partir da metana proveniente do interior da Terra.

Evidentemente, seria desejável ter provado que os hidrocarbonetos de petróleo podem atualmente se formar na natureza a partir de compostos orgânicos em sedimentos. Uma prova definitiva dêste tipo parece peculiarmente difícil de obter. Modernas técnicas analíticas possibilitaram demonstrar que, em muitos lôdos orgânicos recentes, existem hidrocarbonetos em quantidades que são muito pequenas, ainda que suficientes, para serem consideradas na origem do petróleo, dado um método viável para concentração a partir de grandes volumes de sedimentos. A dificuldade é que êstes hidrocarbonetos não são em todos os aspectos similares aos hidrocarbonetos do petróleo. Os constituintes aromáticos são menos complexos que no petróleo, e a proporção de hidrocarbonetos de pêso molecular intermediário (C_3 a C_{14}) é, de longe, muito pequena. Outra diferença notável é que as misturas de lôdos recentes com freqüência apresentam concentrações mais altas de moléculas de hidrocarbonetos contendo números ímpares de átomos de carbono ($C_{13}H_{28}$, $C_{15}H_{32}$ e assim por diante) do que de moléculas contendo números pares ao passo que no petróleo não há esta preferência. O destaque dos números ímpares é também característica dos hidrocarbonetos que podem ser extraídos em diminutas quantidades das plantas terrestres atuais; por isso, uma explicação concebível para os hidrocarbonetos em lôdos recentes é a deposição de resíduos de matéria vegetal, com pequena ou nenhuma variação química após seu enterramento. Por outro lado, alguns lôdos, nos quais material orgânico de origem marinha é abundante, apresentam uma distribuição mais equitativa de moléculas com números pares e ímpares de átomos de carbono, uma distribuição que, provàvelmente, implica na formação de hidrocarbonetos nos sedimentos. A contribuição relativa de hidrocarbonetos de várias fontes para a formação do petróleo ainda é matéria em discussão, mas há concordância geral de que pelo menos alguns dos hidrocarbonetos são provenientes de outras espécies de matéria orgânica que não a dos sedimentos.

Se é assumida a lenta conversão de outras substâncias orgânicas em hidrocarbonetos, que espécie de compostos seriam os mais prováveis materiais de origem? Esta questão é ainda objeto de vivo debate. Alguns pensam que quase tôdas as espécies de matéria orgânica servem como fonte para o petróleo; como base desta conclusão êles apontam a analogia geral entre os petróleos produzidos em diferentes períodos geológicos e a ocorrência do petróleo em sedimentos formados em meios bastante diferentes. Outros, impressionados pela maior abundância de petróleo em rochas sedimentárias de origem marinha do que nas de origem de água doce, admitem sua provável derivação de organismos marinhos. Como as plantas e animais do mar contêm menos carboidratos e ligninas do que os organismos terrestres, esta restrição sugeriria as graxas e as proteínas como os principais prováveis precursores do petróleo.

De um ponto de vista químico, desde há muito tempo, as graxas parecem ser o mais provável grupo de compostos orgânicos responsáveis pela origem dos hidrocarbonetos. Êles têm uma estrutura molecular a partir da qual os hidrocarbonetos podem ser obtidos por mudanças químicas bastante simples (Sec. 11-1); êles são apenas moderadamente estáveis, e por isso seriam capazes de sobreviver à decomposição inicial e ao enterramento, mas deveriam alterar-se lentamente no ambiente anaeróbico de um sedimento enterrado. Os carboidratos, por outro lado, exigem variações químicas mais extensas para converter-se em hidrocarbonetos. A maioria dêles é instável, por isso não-prováveis de tolerar os estágios iniciais de decomposição; os mais resistentes, carboidratos e ligninas, transformam-se eventualmente em materiais carboníferos em lugar de em hidrocarbonetos. As proteínas, como as graxas, têm estruturas a partir das quais os hidrocarbonetos são obteníveis por simples processos de decomposição. Alguns aminoácidos obtidos da hidrólise de proteínas podem também contribuir para a formação de óleo, especialmente para a produção dos hidrocarbonetos mais leves, mas uma considerável parte dos aminoácidos é tão instável que desaparece antes ou imediatamente após o enterramento.

A primeira etapa na ruptura anaeróbica das graxas é quase certamente a hidrólise, liberando os ácidos graxos a partir da glicerina dos ésteres originais. Os detalhes das alterações posteriores que produzem os hidrocarbonetos a partir dos ácidos graxos são incertos. Em laboratório, os ácidos graxos decompõem-se com desenvolvimento de CO_2 [Eq. (11-1)] quando aquecidos a temperaturas de 320 a 400°C, porém tais temperaturas não são razoáveis em ambientes sedimentários. O simples fato de que o petróleo é encontrado em sedimentos pliocênicos e pleistocênicos, que não podem ter sido enterrados a profundidades de mais de alguns milhares de pés, é uma boa prova de que a alteração para hidrocarbonetos deve, de algum modo, desenvolver-se a temperaturas abaixo de um máximo de 120°C e, provàvelmente, bem abaixo de 100°C. Possìvelmente, a decomposição térmica que exige altas temperaturas em experimentos de laboratório de curta duração deveria efetuar-se a temperaturas muito mais baixas durante os tempos geológicos; um fundamento desta idéia vem das experiências de Hoering e Abelson (1963) mostrando que os hidrocarbonetos formam-se em taxas mensuráveis em laboratório por aquecimento do cerogênio do xisto do Rio Verde a temperaturas na ordem de 185°.

Muitas sugestões têm sido feitas sôbre como a transformação a baixa temperatura poderia ser acelerada. As bactérias, por exemplo, são conhecidas por produzirem metana a partir de ácidos orgânicos a temperaturas ordinárias e seria concebível crer que fôssem responsáveis por outros hidrocarbonetos; mas a geração de qualquer hidrocarboneto, exceto a metana, por atividade bacteriana não foi demonstrada experimentalmente. O bombardeamento de moléculas de ácidos graxos com partículas alfa provenientes de decomposição radioativa é um outro processo possível. Tal bombardeamento é conhecido pela quebra dos grupos carboxila, conduzindo a resíduos de hidrocarbonetos; mas o processo resulta na formação de hidrogênio e de hélio livres, e em geral, nenhum dêles está presente no petróleo ou em gás natural; além disso, a quantidade de hidrocarboneto que poderia ser assim produzida é insuficiente para ser considerada em grandes depósitos de óleo. Já uma outra possibilidade é a ação catalítica de minerais argilosos; alumino-silicatos são amplamente utilizados no comércio como catalisadores na destilação fracionada de grandes moléculas de hidrocarbonetos em alta temperatura, mas êles nunca provaram sua eficácia a baixas temperaturas. Conseqüentemente, um mecanismo minucioso para a produção de hidrocarbonetos de petróleo na natureza ainda não foi descoberto, mas parece uma hipótese plausível que a lenta decomposição de ácidos graxos, talvez favorecida por algum tipo de catálise, seja responsável pelo menos por alguma parte do processo.

Um outro aspecto da geoquímica do petróleo, que é comumente objeto de intensa pesquisa, são as variações que podem ocorrer quando o óleo migra de um tipo de rocha para outro e em meios com diferentes temperaturas e pressões. Os hidrocarbonetos de petróleo são compostos estáveis, em comparação com a maioria das substâncias orgânicas, e não seria previsível sua alteração rápida ou fácil, mas, por longos períodos de tempo e em conseqüência de ambientes extremos, êles poderiam apresentar alguma alteração. As diferenças em detalhe de um petróleo para outro — diferenças em proporções de hidrocarbonetos leves e pesados, em proporções de compostos alifáticos, aromáticos e cicloparafínicos, no teor de porfirinas, enxôfre e traços de metais — podem, razoàvelmente, ser atribuídas a alterações químicas posteriores à formação original do óleo. A dificuldade é que tais diferenças podem ser igualmente bem explicadas por variações no material de origem, nas condições de formação, ou na idade geológica. Tem-se provado impossível escolher entre êstes numerosos fatôres, especialmente quando o mecanismo da produção original do hidrocarboneto permanece incerto. São freqüentemente assinaladas as tendências químicas de petróleos de diferentes idades, originários de diferentes reservatórios rochosos, de diferentes materiais originais presumidos, de meios de diferentes temperaturas e pressões; mas as tendências parecem ser muitas vêzes tanto numa direção quanto em outra e seu significado é ainda um mistério.

Em resumo, o petróleo e o gás natural são principalmente produtos de uma decomposição anaeróbica, a baixa temperatura, de matéria orgânica enterrada com os sedimentos. Quanto às principais substâncias das quais se formam os hidrocarbonetos de petróleo, a escolha mais óbvia parecem ser graxas e algumas proteínas, mas não há certeza quanto a esta restrição. Permanecem assunto de debates os detalhes da conversão da matéria orgânica em hidrocarbonetos e as subseqüentes modificações dos hidrocarbonetos durante sua migração e envelhecimento.

11-5. ORIGEM DO CARVÃO

O carvão é uma mistura de compostos de alto pêso molecular e estrutura complexa, contendo uma grande porcentagem de carbono e pequenas quantidades de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio; alguns carvões contêm também enxôfre, fósforo e traços de outros elementos. A maioria dos compostos não foram identificados. Não se encontra carbono livre, a não ser em carvões que foram metamorfoseados. Os diversos carbonetos e outros compostos orgânicos simples, obtidos do carvão por aquecimento, não estão, provàvelmente, presentes sob esta forma, mas formaram-se a altas temperaturas pela decomposição das complexas substâncias originais. Além do material orgânico, a maioria dos carvões contém substâncias inorgânicas tais como quartzo, feldspato e minerais argilosos.

Em contraste com o petróleo, o carvão denuncia a sua origem pelos fósseis, pela extratificação e pela intercalação com rochas sedimentárias. Não há dúvida possível de que o carvão é um produto da decomposição parcial, sob condições anaeróbicas, de vegetação enterrada, em grande parte, vegetação terrestre de ambiente pantanoso. As principais questões geoquímicas sôbre o carvão são questões de minúcia: como se realiza a transformação da matéria vegetal, como a composição do carvão é influenciada pela natureza da vegetação e pelas condições específicas de decomposição, quais são os estágios reconhecíveis da alteração, e assim por diante. Um outro problema importante, mas que não tem ligação direta com a formação do carvão, é a razão das concentrações anormalmente altas de metais raros tais como urânio e germânio em alguns veios carboníferos.

A despeito da dificuldade em identificar cada um dos compostos do carvão, a composição química rudimentar é freqüentemente útil para caracterizar os diversos carvões e os seus diferentes constituintes megascópicos. A relação de carbono para constituintes voláteis (H, O, e N) permite classificar os carvões numa seqüência de teor de carbono crescente; esta ordenação é mais ou menos paralela a um arranjo de acôrdo com um desaparecimento dos remanescentes de plantas, de acôrdo com o aumento da dureza, ou de acôrdo com o aumento do teor de cinzas. As várias etapas nesta escala são lignita, carvões sub-betuminosos e carvões betuminosos. A sugestão óbio é que êstes produtos representam estágios na alteração progressiva de material de plantas, tendo os carvões betuminosos sido sujeitos à alteração por períodos mais longos e a pressões e temperaturas mais altas do que a lignita. Esta hipótese de uma seqüência contínua de modificações está implícita no têrmo *graduação*, sendo a lignita um carvão de baixa graduação e o carvão betuminoso de graduação relativamente alta. Não há certeza de que *tôda* lignita se transformaria, eventualmente, em carvão betuminoso, ou de que *todo* carvão betuminoso passou por um estágio semelhante ao da lignita atual, mas o conceito de variação progressiva é, provàvelmente, válido para a maioria dos carvões.

Muitos carvões são notàvelmente estriados, diferenciando-se as estrias em diversas características tais como brilho, dureza e tipo de fratura. Com base na composição química e na natureza dos remanescentes fósseis incrustrados, as estrias podem ser agrupadas em duas classes principais: o carvão duro, brilhante, com aspecto de obsidiana, derivado principalmente da lignita e da celulose, e o carvão opaco, sujo, derivado principalmente de graxas, cêras, resinas e proteínas resistentes. Os primeiros são chamados carvões *húmicos* e os segundos carvões *sapropélicos* (têrmos aproximadamente equivalentes são *attritus* e *antraxilon*). Os carvões sapropélicos são derivados de material semelhante ao que forma os betumes e, de fato, estendem-se até os betumes através de variedades de carvões ricos em hidrocarbonetos chamados *cannel coal* e *boghead coal.*

A relativa importância da lignina e da celulose na origem do carvão húmico causou muitas discussões. A celulose geralmente se decompõe tão ràpidamente quando uma planta morre que sua preservação por enterramento parece pouco provável, mas, por outro lado, há casos de preservação de estruturas de plantas que, quase certamente, tiveram origem celulósica. Muito provàvelmente, ambos os materiais desempenham um papel na formação do carvão e não há vantagem aparente em prosseguirmos aqui com esta discussão.

Se a decomposição anaeróbica de matéria orgânica é responsável tanto pela formação do carvão como do petróleo, que fatôres determinam a formação de um ou outro numa situação particular? Um fator importante é, certamente, o tipo de matéria orgânica, uma vez que o carvão provém de vegetação terrestre consistindo principalmente de lignina e celulose, enquanto que o petróleo provém principalmente de organismos marinhos, cujos constituintes principais são lipídios e proteínas. As condições da alteração podem também ter uma influência, mas conhecemos tão pouco os detalhes da mudança para carvão ou para petróleo que quaisquer especulações a respeito seriam improdutivas.

11-6. MATÉRIAS ORGÂNICAS EM XISTOS BETUMINOSOS

Quase todos os sedimentos contêm matéria orgânica perceptível, sendo a média geral cêrca de 2%; nos xistos betuminosos, a porcentagem é, geralmente, de alguns por cento, podemos ser muito mais alta. Os xistos betuminosos classificam-se como matéria orgânica pura, carvão de um lado e betume de outro. A matéria orgânica de sedimentos comuns pode ser predominantemente ou carbonífera ou betuminosa, ou, ainda, uma mistura de ambos. Uma variedade importante de sedimentos ricos em matéria orgânica é o tipo chamado *xisto de óleo*, um xisto contendo grandes quantidades de material betuminoso do qual se pode destilar hidrocarbonetos semelhantes aos do petróleo.

A origem dos materiais orgânicos nos xistos betuminosos não apresenta problemas que não tenham sido já considerados nas discussões sôbre carvão e petróleo. Também aqui estamos tratando com uma decomposição parcial anaeróbica de matéria orgânica enterrada e a única diferença é que neste caso deu-se a deposição de uma grande quantidade de material inorgânico juntamente com os organismos mortos.

Em contraste com o carvão e com o petróleo, os xistos betuminosos podem ser observados atualmente em processo de formação. Mais precisamente, conhecem-se lugares onde material orgânico está sendo depositado em grande quantidade juntamente com sedimentos de granulação fina e que parecem ter tôdas as qualificações necessárias para servir como material originário do xisto betuminoso. Tais lugares são bacias marítimas estagnadas: pontos profundos nos fiorde noruegueses, o leito do Mar Negro, bacias fechadas na áspera topografia ao largo da costa da Califórnia do Sul. As condições necessárias são água que não circula, ou que circula raramente, e uma deposição muito lenta de detritos clásticos. A circulação restrita significa que o oxigênio da água do fundo é usado na oxidação da matéria orgânica e não é reposto, de forma que os organismos mortos descendo até o fundo, não podem se decompor completamente em CO_2 e H_2O. Em lugar disto os compostos de carbono de seus corpos decompõem-se apenas de maneira parcial, através de reações auxiliadas por bactérias anaeróbicas, e os produtos destas reações acumulam-se sob forma de uma lama preta. As características químicas de tais ambientes são sugeridas pelos valôres da Tabela 11-3, indicando análises da água num fiorde norueguês, a diferentes profundidades, a partir das camadas superficiais aeradas da lama negra do leito.

TABELA 11-3 *Características químicas da água em Bolstadsfjord, Noruega ocidental**
Medições feitas em 17 de junho de 1932, num local onde a profundidade do fiorde é de 138 metros.

Profundidade, m	Temperatura, °C	Salinidade, g/1000 g	Oxigênio cm^3/lt	Oxigênio % de satur.	H_2S cm^3/lt	pH
1	12,90	0,47	7,99	106,2	0	6,80
10	8,43	0,68	8,40	101,5	0	6,85
15	7,18	1,34	8,61	101,4	0	7,05
20	5,06	14,64	7,89	96,0	0	7,85
40	4,33	18,08	6,20	75,8	0	7,70
80	4,03	20,79	0	0	0,15	7,00
130	4,09	21,09	0	0	1,05	6,90

* Fonte de referência: Strøm 1936.

Foram apresentados alguns excelentes e minuciosos estudos das lamas negras atuais, mas a informação química disponível limita-se preponderantemente a características gerais e não a reações específicas. O pH da água em contato com a lama negra situa-se geralmente entre 5,5 e 7, um tanto mais ácido do que a água marinha normal. O potencial de oxirredução varia, dependendo do oxigênio estar total ou parcialmente excluído; pode alcançar valôres extremos de redução nas proximidades de −0,5 volt. Abaixo da superfície da lama, onde a decomposição da matéria orgânica se processou por mais tempo, o pH tende a subir e o Eh tende a se tornar mais redutor, mas estas variações podem se dar em sentido oposto em algumas camadas. As substâncias orgânicas produzidas na lama negra são em grande parte desconhecidas. A metana é geralmente um dos produtos reconhecíveis; os hidrocarbonetos mais pesados, quando formados, aparecem sòmente como traços. O enxôfre da proteína original converte-se principalmente em gás sulfídrico, que dá à lama o seu cheiro característico — daí a designação comum de tais áreas de "fundos mal-cheirosos". Parte do enxôfre combina com ferro formando sulfêto de ferro, inicialmente, talvez, como a hidrotrailita preta ($FeS \cdot nH_2O$), de granulação fina, que se converte ràpidamente em pirita, mais estável. O nitrogênio aparece principalmente sob a forma de íon amônio e o fósforo sob a forma de um dos íons fosfato.

Evidentemente, pode-se encontrar tôdas as graduações entre tais ambientes extremamente redutores e o ambiente oxidante da água marinha rasa de uma bacia aberta. Neste último ambiente, quase tôda matéria orgânica se decompõe em dióxido de carbono e água antes que se dê o enterramento, independentemente da abundância de organismos. Uma pequena parte do material mais resistente em geral persiste por um tempo suficiente para ser enterrada e acidentes locais de sedimentação podem incorporar lentes e bolsões de matéria orgânica não decomposta nas lamas e areias em acumulação. Uma vez enterrados, os compostos de carbono estão geralmente protegidos da oxidação e sofrem o mesmo de tipo de decomposição anaeróbica que nos ambientes de lama negra. Provàvelmente, a natureza do produto final dependa, em grande parte, do tipo de material enterrado — material húmico formado de fragmentos de madeira originais, betume dos organismos marinhos — mas as condições ambientes particulares e o grau de oxidação prévia podem também ter uma influência.

Os vários tipos de material orgânico encontrados nos sedimentos podem ser freqüentemente correlacionados, pelo menos tentativamente, com a natureza do ambiente original. Um ambiente marinho de lama preta é sugerido por uma abundância de betume contendo cristais de pirita dispersos; êsse material, por analogia com o material quìmicamente semelhante ao carvão, é, freqüentemente, chamado de *sapropel* e o ambiente é chamado de *sapropélico*. Um xisto escuro, apresentando menor abundância de matéria orgânica e sem pirita, pode ter sido formado num meio menos fortemente redutor, talvez, de onde o oxigênio tenha sido quase, mas não completamente, removido das águas do leito; um sedimento e um ambiente desta espécie são descritos pelo têrmo *gyttjo*. O material brilhante, de aspecto carbonífero, dos sedimentos terrestres é indubitàvelmente uma alteração de fragmentos de madeira ou de outros detritos de plantas terrestres.

Tais correlações e inferências genéricas são bastante óbvias, mas muitos problemas químicos espinhosos referentes aos materiais orgânicos nos sedimentos ainda não foram resolvidos. Necessitamos, por exemplo, de maiores informações sôbre o pH e o Eh nos diversos tipos de ambientes onde o material orgânico se acumula e sôbre a relação entre êstes valôres e os tipos de compostos orgânicos formados. Seria também útil ter os valôres de pH e Eh da água em contato com materiais orgânicos dos sedi-

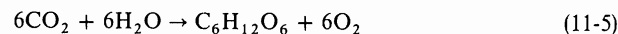
mentos antigos; talvez, com suficientes dados desta espécie, a "ação redutora da matéria orgânica", tão freqüentemente mencionada nas discussões geológicas, pudesse obter um significado mais preciso. As bactérias desempenham, òbviamente, um papel importante nas decomposições aeróbicas e anaeróbicas. Até que ponto a natureza e o número de bactérias num determinado ambiente determinam as modificações químicas que aí ocorrem? Estarão as mesmas bactérias sempre presentes num dado ambiente, de forma que elas possam ser consideradas um fator constante, ou é possível que dois ambientes, idênticos sob todos os outros aspectos, tenham tipos diferentes de bactérias, produzindo, em conseqüência, espécies radicalmente diferentes de material orgânico? O problema de diferenciar experimentalmente tipos diferentes de matérias orgânicas nos sedimentos foi atacado com vigor nos últimos anos, permanecendo, porém, de difícil solução ainda. Finalmente, existe uma série de problemas, mencionados nas seções precedentes, com relação à formação de carvão e petróleo: quais são as reações específicas que ocorrem, por que se forma material carbonífero a partir de um tipo de detritos orgânicos (ou num tipo de ambiente) e material betuminoso de um outro, o que determina as extremas variações na composição de diferentes carvões e petróleos etc.

11-7. COMPOSTOS DE CARBONO COMO AGENTES REDUTORES

Referimo-nos freqüentemente à natureza redutora dos ambientes nos quais se acumulam compostos de carbono. De uma certa forma, isto significa pôr o carro na frente dos bois: os compostos de carbono não se acumulam por ser um determinado ambiente redutor, mas, mais corretamente, um ambiente é redutor por causa dos compostos de carbono nêle acumulados. A condição necessária para que a matéria orgânica seja preservada é a impossibilidade de acesso de oxigênio atmosférico, mas isto por si não tornaria um ambiente marcadamente redutor. A qualidade redutora é um resultado do acúmulo de detritos vegetais e animais não decompostos e parcialmente decompostos. Outros agentes redutores que podem se achar presentes — metana, gás sulfídrico, íons ferrosos — são subprodutos da alteração da matéria orgânica que estabelece o potencial de oxirredução do ambiente. Se êste potencial de oxirredução pudesse ser numèricamente especificado, isto simplificaria enormemente a geoquímica sedimentária, mas parece impossível estabelecer isto de forma expressiva.

Acúmulos antigos de compostos de carbono — veios carboníferos, bolsões petrolíferos, escamas e lentes de matéria orgânica nos sedimentos comuns — também servem como ambientes redutores, causando freqüentemente a precipitação de metais das águas em circulação, mas, também aqui, a determinação de valôres numéricos ao seu poder redutor é bastante difícil. Do ponto de vista de um geoquímico querendo fazer de sua ciência um estudo mais quantitativo, esta é uma circunstância desencorajadora, pois a matéria orgânica é, de longe, o agente redutor mais comumente encontrado em sedimentos e em rochas sedimentárias.

A capacidade redutora dos compostos orgânicos provém fundamentalmente da fotossíntese,



$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \qquad (11\text{-}5)$$

Neste processo, evidentemente, o carbono é reduzido e o oxigênio é oxidado. São produzidos um forte agente redutor (o carboidrato) e um forte agente oxidante (O_2), a partir de um agente redutor fraco (H_2O) e de um agente oxidante igualmente fraco

(CO_2); òbviamente, tal reação não pode se realizar espontâneamente, mas deve receber energia de uma fonte externa, neste caso a luz solar. Os compostos de carbono, produzidos diretamente pela fotossíntese, sofrem, em seguida, alterações na planta e, posteriormente, nos animais, sendo que muitas destas alterações envolvem oxidação e redução. As alterações não podem ser fàcilmente definidas pelas mudanças de valência, como é feito nas reações inorgânicas. Poderíamos dar o valor formal de valência 0 ao C nos carboidratos, -4 ao C na metana, $-2{,}5$ ao C na butana, $+2$ ao C no ácido acético, mas êstes números corresponderiam apenas aproximadamente ao comportamento dêstes compostos na oxidação-redução. Nas substâncias cujas moléculas estão ligadas quase que completamente por ligações covalentes, o conceito de mudança de valência é menos útil do que nos compostos iônicos para medir as intensidades oxidantes e redutoras. Obteríamos melhor resultado se determinarmos o comportamento oxirredutor de compostos orgânicos em reação com substâncias cuja fôrça oxirredutora é conhecida, mas, neste caso, apresenta-se a dificuldade de que a maioria das reações dos compostos orgânicos é muito lenta e, em conseqüência, o equilíbrio não é atingido num período razoàvelmente curto.

Para certos compostos, a situação não é completamente desesperadora. Pode-se tentar reproduzir as reações a temperaturas mais altas, onde as velocidades são maiores; as energias livres podem ser obtidas a partir dos calores de combustão e das variações de entropia; a partir dêsses números podem-se calcular os equilíbrios a temperaturas normais. No entanto, para fins geológicos, os resultados não compensam o esfôrço dispendido. De uma maneira geral, os compostos orgânicos presentes não são todos conhecidos; existe também a possibilidade de acontecerem várias reações diferentes, que pouco se diferenciam quanto à variação de energia livre e as mais predominantes são determinadas mais pelas velocidades do que por suas posições de equilíbrio. Nestas circunstâncias, seria uma perda de tempo inútil tentar obter um potencial de oxirredução teórico.

Quais são as alternativas disponíveis? Para os ambientes atuais de deposição, podemos obter resultados empíricos por uma medição direta dos potenciais de oxirredução. Surpreendentemente, existem poucos dados de tais medições na literatura, mas êsses poucos de que dispomos indicam potênciais da ordem de $-0{,}1$ a $-0{,}5$ volt para ambientes nos quais o material orgânico está em fase de acumulação. Êstes números têm o defeito habitual dos potenciais obtidos para reações lentas: nunca se sabe até que ponto êles representam potenciais de equilíbrio e até que ponto êles são apenas potenciais reais, variando lentamente com o tempo, determinados pelas velocidades de certas reações específicas. Mas os números têm razoável concordância com os tipos de íons e compostos metálicos que são encontrados em associação com a matéria orgânica e fornecem, pelo menos, uma medida aproximada das condições redutoras dêstes ambientes.

Uma outra possível medida do potencial de oxirredução é a natureza dos compostos inorgânicos encontrados em associação com a matéria orgânica. A pirita, por exemplo, pode se formar sòmente a valôres de Eh abaixo de $+0{,}2$ volt em soluções ácidas e $-0{,}2$ volt em soluções básicas, de maneira que sua presença num sedimento rico em matérias orgânicas significa que o potencial de oxirredução está abaixo dêsses valôres máximos (Fig. 9-4). Êste mineral, como foi mencionado na seção precedente, representa a principal característica de um ambiente "sapropélico", em oposição ao menos redutor ambiente "gyttja". A presença ocasional de cobre metálico em lamas pantanosas fornece um valor limite semelhante ao Eh dêstes ambientes.

A natureza dos minerais associados é a única medida empírica satisfatória do potencial de oxirredução de materiais orgânicos antigos, uma vez que êles afetam as substâncias dissolvidas nas águas em circulação. A precipitação de compostos de urânio pelo carvão, na água do solo, significa, por exemplo, que o carvão deve ter uma capacidade redutora pelo menos suficiente para modificar a valência do urânio de + 6 para + 4. A precipitação do cobre metálico ou da prata metálica pelo carvão ou pelo betume, e a redução do sulfato no gêsso liberando enxôfre na presença do petróleo, permite fazer estimativas semelhantes dos valôres mínimos de Eh. Algumas destas reações de redução podem ser reproduzidas no laboratório, como, por exemplo, fazendo que soluções de íons metálicos sejam filtradas através do carvão; mas ocorrências naturais dão uma idéia melhor da capacidade redutora da matéria orgânica com o decorrer de tempos longos.

Esta informação, mesmo inadequada, fornece-nos uma base de especulação sôbre os potenciais de oxirredução mínimos que podem ser atingidos em presença de matéria orgânica. Teòricamente, poder-se-ia supor que tais potenciais não seriam limitados, como acontece com as soluções aquosas, pelo fato do hidrogênio da água ser liberado quando os potenciais de oxirredução chegam abaixo de um certo valor (Sec. 9-4). No interior de massas orgânicas, completamente fora do contato com ar e água, as substâncias poderiam tornar-se em teoria mais fortemente redutoras que o hidrogênio livre. No entanto, não há provas geológicas de tais condições extremas; as substâncias que se encontram associadas com materiais orgânicos são, invariàvelmente, compostos precipitáveis dentro da gama normal dos potenciais de oxirredução. O potencial mais baixo encontrado na água associada com matéria orgânica é, aproximadamente, −0,5 volt a um pH 9, bem acima do valor limite do elétrodo de hidrogênio.

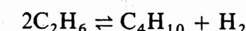
O potencial de oxirredução de um ambiente rico em matérias orgânicas deve ser sensível ao pH do ambiente, e êste, por sua vez, deve ser determinado, pelo menos parcialmente, pelas substâncias produzidas pela decomposição da matéria orgânica. Também aqui, a complexidade das possíveis reações impede uma análise teórica satisfatória. Sob condições aeróbicas, é de se esperar uma abundância de CO_2 e daí uma acidez anormal nas soluções adjacentes. A quantidade limite de CO_2 seria determinada pela pressão atmosférica, e o valor limite de pH seria o de uma solução de ácido carbônico em equilíbrio com CO_2 a 1 atm, ou acêrca de 4,0. Em certos pontos, o pH pode chegar a valôres ligeiramente mais baixos se houver produção de ácidos orgânicos como produtos intermediários. Na decomposição anaeróbica, diversas possíveis reações podem influenciar o pH: uma pequena quantidade de CO_2 pode aparecer se o oxigênio não foi completamente excluído; podem se formar ácidos orgânicos; o enxôfre das proteínas pode aparecer sob forma de H_2S; e o nitrogênio, contràriamente aos outros elementos, tenderá a aumentar o pH formando amônia. O efeito global dessas reações não é fàcilmente previsível, mas medições de pH feitas em pântanos e bacias marinhas estagnadas apresentam valôres pouco abaixo do neutro, entre 6 e 7.

Em resumo, as bacias onde a matéria orgânica se acumula são os ambientes sedimentários mais redutores, mas seu poder redutor dificilmente pode ser expresso em valôres quantitativos. Os potenciais de oxirredução não podem ser calculados a partir de dados termodinâmicos, uma vez que as fórmulas de tôdas as substâncias presentes não são, geralmente, conhecidas, e os potenciais de oxirredução determinados experimentalmente têm valôres questionáveis devido à demora das reações orgânicas. Os potenciais podem ser estimados com certa aproximação pelo tipo de substâncias

inorgânicas associadas com a matéria orgânica e estas estimativas confirmam a conclusão obtida de medições que os Eh encontram-se na faixa entre −0,1 e −0,5 volt. Certos minerais associados também permitem estimar o poder redutor real da matéria orgânica antiga com relação às águas em circulação. O pH das soluções em contato com matéria orgânica em decomposição é geralmente menor do que 7, alcançando um mínimo de cêrca de 4 nos locais em que a decomposição se dá sob condições aeróbicas.

PROBLEMAS

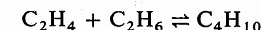
1. Na hipótese inorgânica da origem do petróleo, supõe-se que as moléculas de metana se polimerizam em hidrocarbonetos mais pesados. Por outro lado, a hipótese orgânica supõe um fracionamento de compostos mais complexos em compostos mais simples. A reação abaixo simboliza os dois pontos de vista:



$$2C_2H_6 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2$$

A hipótese inorgânica favorece a reação direta e a hipótese orgânica, a inversa. Examinando as energias livres, determine qual é a reação mais provável do ponto de vista de energia, apenas.

2. Alternativamente, a formação de hidrocarbonetos pesados pode ser considerada como envolvendo compostos não-saturados; por exemplo,



$$C_2H_4 + C_2H_6 \rightleftharpoons C_4H_{10}$$

Seria necessário fornecer energia para que a reação direta ocorresse?

3. Escreva as fórmulas estruturais para três isótopos da pentana.
4. Escreva as fórmulas estruturais da hexana normal, ciclohexana e benzeno.
5. O enxôfre associado com abóbadas salinas é freqüentemente considerado como produto da redução do $CaSO_4$ (sob forma de gêsso ou anidrita) pelos hidrocarbonetos do petróleo, com bactérias funcionando como catalisadores. Escreva a equação desta reação, utilizando $CaSO_4$ como fórmula do sulfato, fazendo CH_4 representar os hidrocarbonetos e assumindo que as soluções associadas são ácidas.
6. O íon bário, Ba^{++}, é freqüentemente encontrado como um constituinte da água do solo nas proximidades de campos petrolíferos, mas pràticamente nunca é encontrado na água do solo de outros lugares. Lembrando que o $BaSO_4$ é um composto extremamente insolúvel, sugira uma razão para esta peculiaridade na composição da água do solo.
7. A qual grupo de hidrocarbonetos pertencem os seguintes compostos: (*a*) C_6H_{14} (*b*) C_4H_8, (*c*) C_7H_8? Dêsses três compostos, qual pode ser preparado por destilação do petróleo? Por destilação destrutiva do pixe de carvão? De ambos?
8. Que hidrocarboneto não-saturado tem a mesma fórmula molecular da cicloexana?
9. A que grupo de compostos orgânicos pertencem: (*a*) $C_{12}H_{22}O_{11}$, (*b*) C_4H_9OH, (*c*) $C_6H_5CH_2COOH$, (*d*) CH_3CHNH_2COOH, (*e*) C_6H_5OH, (*f*) $CH_3COOC_2H_5$, (*g*) $C_3H_5(OOCC_{17}H_{35})_3$?
10. Que hidrocarboneto seria produzido pela decomposição (liberando CO_2) do ácido butírico, C_3H_7COOH?
11. Durante a decomposição aeróbica de um corpo animal, o que acontece aos seguintes elementos, originalmente contidos nos compostos orgânicos: C, H, N, S, P, Mg, Fe? Responda a mesma pergunta para uma decomposição anaeróbica.

12. Mencione três compostos inorgânicos comuns de carbono que ocorrem na natureza. Há casos de ocorrência na natureza de carbono em compostos contendo silício?
13. Por que as graxas são habitualmente consideradas como uma fonte importante do petróleo? Que provas são ainda necessárias para dar um fundamento mais sólido a esta hipótese?
14. Explique e compare as várias utilizações do têrmo sapropel.
15. A partir de dados termodinâmicos, mostre que a concentração de CO nos gases vulcânicos é sempre baixa em comparação com CO_2 e CH_4.
16. Examinando as fórmulas dos aminoácidos glicina e alanina, é de se esperar que algum dêles apresente atividade ótica?

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

BARGHOORN, E. S., W. G. MEINSCHEIN e J. W. SCHOPF, "Paleobiology of a Precambrian shale", *Science*, vol. 148, págs. 461-472, 1965. Porfirinas e hidrocarbonetos òticamente ativos encontrados no xisto betuminoso com cêrca de um bilhão de anos de idade.

BONNER, W. A. e A. J. CASTRO, *Essentials of Modern Organic Chemistry*, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1965. Uma referência geral para o material dêste capítulo pode ser encontrada nas seções sôbre compostos de carbono que estão incluídas nos livros de introdução à química geral. Para maiores detalhes sôbre assuntos específicos devem-se consultar livros modernos de química orgânica, Bonner e Castro é um livro particularmente recomendado.

BREGER, I (ed.) *Organic Geochemistry*, The Macmillan Company, New York, 1963. Os capítulos dêste livro são ensaios sôbre tópicos de interêsse atual da geoquímica orgânica, escritos por pessoas ativas em pesquisa. O livro é uma excelente referência geral, mas, sem bons conhecimentos básicos de química orgânica, uma parte do seu conteúdo é de difícil leitura.

DEGENS, E. T., *Geochemistry of Sediments*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1965. O Capítulo 5 dêsse livro, sôbre geoquímica orgânica, é uma boa revisão de trabalhos modernos sôbre compostos de carbono em sedimentos e em rochas sedimentárias.

HEDBERG, H. D., "Geological aspects of the origin of petroleum", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 48, págs. 1755-1803, 1964. Uma excelente revisão do desenvolvimento dos conceitos sôbre a origem do petróleo e sôbre a situação atual das principais hipóteses.

HODGSON, G. W., "Vanadium, nickel, and ion trace metals in crude oils of western Canada", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 49, págs. 2537-2554, 1965. Detalhes da química das porfirinas no petróleo e especulações sôbre mudanças nas porfirinas durante os tempos geológicos.

HOERING, T. C. e P. H. ABELSON, "Hydrocarbons from kerogen", *Geophys. Lab. Ann. Rept.* 1962-63, págs. 229-234, 1963. O aquecimento de cerogênio proveniente de xisto rico em matéria orgânica a temperaturas moderadas (180 a 400°C) fornece hidrocarbonetos iguais aos do petróleo.

HUNT, J. M., "Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks," *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, págs. 37-49, 1961. Tentativas de correlacionar as espécies de hidrocarbonetos com a idade e a profundidade das rochas sedimentárias que os contêm deram resultados negativos.

KOONS, C. B., G. W. JAMIESON e L. S. CIERESZKO, "Normal alkane distribution in marine organisms; possible significance to petroleum origin", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 49, págs. 301-316, 1965. Um exemplo de muitos trabalhos recentes descrevendo pesquisa desenvolvida para dar seqüência à descoberta de Smith (1954), comparando detalhadamente os hidrocarbonetos de petróleo com os obteníveis de sedimentos e organismos recentes.

MILLER, S. L. e H. C. UREY, "Organic compound synthesis ou the primitive earth", *Science*, vol. 130, págs. 245-251, 1959. Uma revisão das especulações atuais sôbre a evolução da atmosfera terrestre e de experiência sôbre a produção de compostos orgânicos em misturas gasosas simulando a atmosfera terrestre primitiva; os autores provaram em primeiro lugar que tais sínteses de matéria orgânica são possíveis.

SMITH, P. V., "Studies ou the origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in recent sediments", *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, vol. 38, págs. 377-404, 1954. Um trabalho clássico demonstrando pela primeira vez que hidrocarbonetos similares aos compostos do petróleo podem ser extraídos de matéria orgânica de sedimentos recentes.

STRØM, K. M., "Land-locked waters", *Norske Videnskaps Ákad, Mat. Naturv. Klasse*, 1936, n.° 7, 85 págs. Um trabalho freqüentemente citado descrevendo um estudo minucioso de um sedimento recente, rico em matéria orgânica, formado em água estagnada de um fiorde norueguês.

SUESS, H. E., "Thermodynamic data on the formation of solid carbon and organic compounds in primitive planetary atmospheres", *Jour. Geophys. Research*, vol. 67, págs. 2029-2034, 1962. Um interessante uso da programação de computador para dados termodinâmicos sôbre óxidos de carbono e compostos orgânicos simples, com o objetivo de estabelecer limites para as possíveis composições das atmosferas primitivas da terra e de outros planêtas.

12 produtos de evaporação

Os sedimentos químicos inorgânicos que nós consideramos até agora têm isto em comum: todos êles consistem de materiais que são apenas ligeiramente solúveis em água. Êles precipitam, na maior parte, individualmente, como substâncias bastante simples e nós podemos aprender muito sôbre seu comportamento químico simplesmente a partir do produto de solubilidade e das relações Eh-pH de cada composto separado. Devemos agora discutir as substâncias mais solúveis em soluções naturais, aquelas que em condições geológicas especiais formam os depósitos salinos denominados *evaporitos* e veremos que a química destas substâncias deve ser considerada de um ponto de vista diferente. As soluções envolvidas são concentradas, o que significa que os produtos de solubilidade auxiliam pouco visto que êles não são, durante muito tempo, nem mesmo aproximadamente constantes, e os coeficientes de atividade em geral não são previsíveis; dois ou mais sais comumente cristalizam de maneira simultânea; a situação é complicada pela existência de muitos sais duplos e muitos hidratos possíveis, os quais cristalizam ou recristalizam em conseqüências de pequenas alterações de temperatura e composição. Há aqui pouca teoria fundamental para guiar-nos. Basear-nos-emos principalmente em observações experimentais sôbre os tipos de sais que se formam sob várias condições de laboratório, o que nos servirá como orientação para reconstituir as condições sob as quais os depósitos salinos se formaram na natureza.

12-1. MATERIAIS SOLÚVEIS NAS CORRENTES DE ÁGUA

As correntes de água que transportam sais para bacias de deposição são em geral soluções muito diluídas. O teor total de sal de água corrente situa-se em tôrno de 100 ppm, e muito raramente excede 10.000 ppm (0,01 %). A despeito da baixa concentração, a quantidade de erosão efetuada apenas pela solução está longe de ser desprezível. Não existem dados acurados para muitas bacias de dreno, mas uma média razoável para o material dissolvido retirado dos continentes e cêrca de 80 toneladas por milha quadrada por ano. Isto resulta num abaixamento médio da superfície da terra de 1 pé em cada 30.000 anos. As composições do material dissolvido em diversos rios e uma estimativa da média mundial estão indicadas na Tabela 12-1. O material não provém inteiramente da erosão, visto que êle inclui uma quantidade considerável de sal transportado pelos ventos do oceano para o interior, na forma de finas partículas de pó produzidas pela evaporação de borrifos do oceano. Êste "sal cíclico" contribui para uma grande fração do Cl^- na Tabela 12-1, para uma quantidade correspondente de Na^+ e para quantidades menores de outras substâncias.

O tipo de sal transportado por uma corrente qualquer depende em grande parte do clima. Nas proximidades da nascente de um rio a composição pode ser o reflexo de rochas adjacentes – abundante Ca^{++} de áreas calcárias, Mg^{++} da dolomita, íons de metais alcalinos e sílica de rochas graníticas –, mas os efeitos da vegetação, de processos de adsorção e da mistura com afluentes ràpidamente alteram a composição para um tipo em grande parte conseqüência do clima. Em climas úmidos, a abundância de CO_2, proveniente de vegetais em decomposição, dá à corrente de água um alto teor de carbonato (usando "carbonato" para referir ao total de $CO_3^=$ + HCO_3^- + + H_2CO_3) e torna-a suficentemente ácida para dissolver calcário de maneira bastante rápida; por isso, em correntes de regiões úmidas, o Ca^{++} é geralmente o catíon predominante e o HCO_3^- o aníon predominante. Por outro lado, em regiões áridas, o CO_2 não é adicionado à água em quantidades suficientes para contrabalançar a alcalinidade

TABELA 12-1 *Análises de águas de rios, em partes por milhão**

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	Média mundial
HCO_3^-	93	101	183	108	149,2	17,9	58,4
$SO_4^=$	25	41	289	19	0,44	0,8	11,2
F^-	0,0	0,1	0,2	0,5			
Cl^-	5,0	15	113	4,9	8	2,6	7,8
NO_3^-	1,2	1,9	1,0	0,3	0,44		1
Ca^{++}	32	34	94	23	17,4	5,4	15
Mg^{++}	4,9	7,6	30	6,2	5,2	0,5	4,1
Na^+	4,8	11	124	16	30,7	1,6	6,3
K^+	2,0	3,1	4,4	0,0	11,8	1,8	2,3
Fe	0,07	0,02	0,01	0,280		1,9†	0,67
Al	0,304	1,01	0,012	0,238			
SiO_2	4,9	5,9	14	13	25,6	10,6	13,1
Total de sólidos dissolvidos	173	221	853	191	249	43,1	120

A. Rio Hudson, Green Island, N.Y.
B. Rio Mississipe, Baton Rouge, La.
C. Rio Colorado, Yuma, Ariz.
D. Rio Colúmbia, 3 milhas acima de The Dalles, Wash.
E. Nilo Branco, próximo a Khartoum, Sudan
F. Rio Amazonas, próximo de Óbidos

* Fonte: Livingstone, 1963'

† Obtido de Fe_2O_3 + Al_2O_3, assumindo que apenas o Fe_2O_3 está presente.

produzida pela hidrólise; o Ca^{++} e o $CO_3^=$ são em grande parte precipitados no horizonte B dos solos e a corrente de água é caracterizada pelo Na^+ como catíon predominante e por $SO_4^=$ ou Cl^- como principal aníon. Sem levar em conta a influência do clima, o K^+ é geralmente muito menor que o Na^+, um fato para o qual pelo menos quatro circunstâncias podem ser postas como responsáveis: (1) o mais alto teor de Na^+ em sal cíclico proveniente do oceano, (2) a mais rápida climatização do feldspato plagioclásico do que do feldspato potássico, (3) a mais extensa utilização do K^+ pela vegetação e (4) a maior adsorção de K^+ em argilas e matéria orgânica. Tôdas estas afirmações sôbre a composição das correntes são o tipo mais amplo de generalizações, para as quais muitas exceções serão encontradas quando as correntes de uma área qualquer forem examinadas com pormenores.

12-2. DEPÓSITOS SALINOS EM REGIÕES ÁRIDAS

Os sais depositados em bacias desérticas e os sais obteníveis de lagos desérticos são, na maior parte, uma monótona reunião de sulfatos, cloretos e carbonatos de sódio e cálcio, com quantidades menores de compostos de potássio e magnésio (Tabelas 12-2 e 12-3). Dois ou três dêstes íons podem predominar num determinado lago, dependendo de suas vizinhanças imediatas; por exemplo, o sulfato de sódio pode ser o sal

TABELA 12-2 *Análises da água de lagos salinos, em ppm**

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	
HCO_3^-	232	187	1.390	17.400	4.946	240	180
$SO_4^=$	4.139	4.960	264	6.020	2.368	540	13.590
F^-	1,6	4,9	0,8				
Cl^-	9.033	21.400	1.960	4.680	5.789	208.020	112.900
Br^-						5 920	
NO_3^-	1,2		1,6				
Ca^{++}	505	1.230	10	3,9	36	15.800	330
Mg^{++}	581	148	113 }	23	165	41.960	5.620
Na^+	6.249	14.100	1.630 }	12.500	{7.707	34.940	67.500
K^+	112	594	134 }		435	7.560	3.380
Rb^+						60	
B	5,0	60					
SiO_2	20,8	49	1,4	101	70		
Sólidos dissolv. totais	20.900	42.700	5.510	40.700	22.000	315.040	203.490

A. Mar de Salton, Calif.
B. Lagunas em Bad Water, Vale da Morte, Calif.
C. Lago da Pirâmide, Nev.
D. Lago do Sabão, Wash.
E. Lago Van, Turquia
F. Mar Morto, Israel
G. Grande Lago Salgado, Utah

* Fontes: Livingstone, 1963, análises de *A* a *F*. Clarke, 1924, análise *G*.

predominante numa pequena bacia entre morros compostos principalmente de granodiorito contendo pirita, e o sulfato de magnésio pode ser predominante numa bacia similar circundada por nefritas piríticas. O Grande Lago Salgado tem uma composição similar às relações iônicas na água do mar; muitos lagos do oeste de Nevada e do Oregon central têm uma abundância maior de carbonato. Quando a evaporização se desenvolve a ponto de a maior parte do NaCl e do $CaCO_3$ se cristalizar, a água remanescente pode ser excepcionalmente rica em sais mais solúveis de potássio, magnésio e bromina; o Mar Morto é um bom exemplo dêste tipo. Em regiões de atividade vulcânica e de fontes termais, as bacias desérticas podem conter sais de composições não usuais, como os famosos sais de lítio do lago Searles, na Califórnia. Compostos de boro em depósitos de evaporitos são freqüentemente atribuídos à atividade vulcânica, embora os grandes depósitos de boratos no sul da Califórnia possam não ter esta origem. Em detalhes, os depósitos de bacias desérticas requerem um estudo geoquímico complicado, porém compensador, mas o assunto dificilmente tem o interêsse geral necessário para que nos detenhamos nêle.

Um tipo de depósito desértico merece mais do que uma simples menção visto ser freqüentemente citado como representativo das condições extremas de oxidação na natureza. É o famoso depósito, ou grupo de depósitos, de nitrato do norte do Chile. Nas encostas dos amplos e estéreis vales entre a Serra da Costa e os Andes, numa área em que prevalecem as altas temperaturas e uma das mais baixas precipitações

TABELA 12-3 *Análises de depósitos salinos, em porcentagem de pêso**

	A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
NaCl	96,49	0,74	24,51	18,47	20,88	27,55
Na_2SO_4	1,91	46,27	33,31	27,55	49,67	2,13
Na_2CO_3	0,96		25,95	52,10	7,02	
$NaHCO_3$			14,35		11,13	
$Na_2B_4O_7$					11,30	0,43
K_2SO_4			1,88			
$MgSO_4$		48,28				0,15
$CaSO_4$		4,45				0,41
$NaNO_3$						61,97
KNO_3						5,15
$KClO_4$						0,21
$NaIO_2$						0,94
Insolúveis	0,12					0,39
H_2O (combinada)	0,52					0,67

A. Vale Osobb, Nev.
B. Percy, Nev.
C. Vale Antílope, Nev.
D. Deserto da Rocha Negra, Nev.
E. Lago Humboldt, Nev.
F. Norte do Chile

* Fonte: Clarke, 1924, págs. 237-256.

pluviométricas do mundo, uma peculiar acumulação de sais forma uma camada "caliche" sôbre e logo abaixo da superfície. O componente principal que torna êstes depósitos conhecidos é o salitre do Chile, $NaNO_3$. Juntamente com êle, ocorre o sal raro $Ca(IO_3)_2$ em quantidades suficientes para ser explorado como uma fonte de iôdo. Quantidades menores de percloratos [por exemplo, $Ca(ClO_4)_2$] e cromatos (por exemplo, $CaCrO_4$) são também uma prova de altos potenciais de oxidação. É bastante razoável, em vista das condições climatéricas extremas, o fato de ter havido uma preservação de compostos tão solúveis e agentes tão fortemente oxidantes; mas a origem dos vários elementos, especialmente nitrogênio e iôdo, tem causado muitas discussões. Atribuiu-se êste fato a antigos riachos dos Andes que teriam trazido o nitrogênio e o iôdo provenientes da decomposição da vegetação das regiões mais altas e mais úmidas. É possível que os raios que acompanham as tormentas tenham produzido óxidos de nitrogênio na atmosfera e êstes foram dissolvidos na água da chuva durante um período de clima úmido. O iôdo e os compostos voláteis de nitrogênio foram, talvez, liberados pela decomposição da barrilha ao longo da costa marítima e carregados pelos ventos para o continente. Fontes térmicas e fumarolas associadas com os vulcões andinos podem ter ajudado a aumentar a fonte de um ou ambos os elementos. Não há razão para supor-se que tôdas essas fontes não tenham contribuído de alguma forma, mas os geólogos estão longe de concordar sôbre qual é a mais importante.

12-3. A COMPOSIÇÃO DA ÁGUA DO MAR

Os mais importantes e os mais estudados depósitos salinos são aquêles formados pela evaporação da água do mar. A êles dedicaremos o resto dêste capítulo. Começaremos com um breve estudo da água do mar e de alguns dos fatôres que servem para manter esta composição mais ou menos constante.

Recordemos inicialmente que a água do mar é um complexo sistema amortecedor (Sec. 2-10) e que seu pH acha-se nos estreitos limites de 8,0 a 8,4, aí mantido por reações envolvendo H_2CO_3, HCO_3^-, $CO_3^=$ e $CaCO_3$, por trocas iônicas dos minerais argilosos e, em menor extensão, por reações envolvendo H_3BO_3 e $H_2BO_3^-$. O pH alcalino significa que a maior parte do Ca^{++} e do HCO_3^- trazidos para o mar pelos rios deve se precipitar sob forma de $CaCO_3$ e que a alta concentração de eletrólitos provoca uma rápida coagulação dos óxidos de ferro e alumínio coloidais. A sílica também abaixa de modo rápido, provàvelmente pela atividade dos organismos. Isto deixa Na^+, Cl^-, $SO_4^=$, Mg^{++} e K^+ para os quais não há um contrôle aparentemente óbvio. Êstes cinco, juntamente com o excesso de Ca^{++} não precipitado sob forma de carbonato, compõem quase todo o sal do mar (Tabela 12-4).

Podemos, então, concluir que os cinco íons acima mencionados simplesmente se foram acumulando no mar no decorrer dos tempos geológicos? Será que sua atual concentração representa apenas as quantidades totais dissolvidas até hoje pela climatização das rochas? Isto parece pouco provável, pois as quantidades relativas dos íons são muito diferentes de suas quantidades relativas nas águas dos rios (Tabela 12-1) e nas rochas comuns. Em comparação com Na^+, as quantidades de K^+ e Mg^{++} parecem muito pequenas e as quantidades de Cl^- e $SO_4^=$ demasiadamente grandes. Existem processos que possam causar a remoção de K^+ e Mg^{++} da água do mar, e outros processos, além de climatização e erosão, que possam causar o acúmulo de enxôfre e de cloro?

TABELA 12-4 *Principais substâncias dissolvidas na água do mar*

Substância	Partes por milhão	Porcentagem do sal total
Cl^-	18.980	55,05
Na^+	10.556	30,61
$SO_4^=$	2.649	7,68
Mg^{++}	1.272	3,69
Ca^{++}	400	1,16
K^+	380	1,10
HCO_3^-	140	0,41
Br^-	65	0,19
H_3BO_3	26	0,07
Sr^{++}	8	0,03

Uma fonte óbvia de enxôfre e cloro adicionais é a atividade vulcânica, pois sabemos que os vulcões expelem grandes quantidades dêstes dois elementos sob forma de compostos voláteis. Dois elementos secundários da água do mar, boro e bromo, também encontram-se presentes em proporções maiores do que seria de esperar apenas pela climatização e êstes são também encontrados nos constituintes dos gases e sublimatos vulcânicos. Os processos pelos quais o Cl^- e o $SO_4^=$ são removidos do mar não são muito eficientes. Ambos são precipitados localmente em depósitos salinos, perdem-se, em menores quantidades, por adsorção pelas argilas e pela incorporação

de água do mar nos sedimentos, e ambos são temporàriamente removidos quando borrifos oceânicos são levados para a terra pelos ventos. O enxôfre é temporàriamente retirado da água do mar pelos organismos e incorporado às proteínas; a maioria dêsse enxôfre orgânico volta ao mar quando os organismos morrem, mas parte pode se fixar em sedimentos orgânicos ou pela conversão de enxôfre orgânico em sulfêto e sua precipitação sob forma de pirita. É muito provável que mantenha o equilíbrio entre êstes processos de retirada e adições, por climatização e por atividade vulcânica, mas é possível que um ou ambos os elementos estejam ainda em fase de aumento de concentração.

Uma sugestão possível para o contrôle da concentração de Mg^{++} é a mudança de calcita em dolomita. Se esta conversão se dá diagenèticamente (Sec. 3-10) nos sedimentos do leito antes que êles tenham sido consolidados, o magnésio pode se achar num processo contínuo de remoção. A formação da glauconita deve também retirar uma pequena quantidade de magnésio, bem como algum potássio. Um problema não resolvido na geoquímica oceânica é a determinação de até que ponto os minerais argilosos, exceto a glauconita, podem se formar a partir de materiais dissolvidos ou em suspensão na água do mar; se tal reação é possível, ela também seria um processo muito eficiente para fixar tanto o K^+ como o Mg^{++}. Mesmo que as argilas não se formem como minerais novos a partir de substâncias dissolvidas, os detritos argilosos podem ser alterados por reação com os íons da água do mar; por exemplo, a preponderância da ilita nas argilas marinhas sugere que o K^+ da água do mar é usado na lenta alteração de outros minerais argilosos. A mera adsorção do K^+ e do Mg^{++} pelas argilas e outras partículas finas deve ser também um importante mecanismo no contrôle da concentração dêstes íons. Tanto o K^+ como o Mg^{++} são constituintes essenciais dos organismos vivos, de forma que pequenas quantidades podem ser permanentemente removidas pelos sedimentos orgânicos.

A situação quanto ao sódio é incerta. É bem possível que sua concentração no mar esteja ainda em fase de aumento. Os processos de remoção não são tão eficientes como no caso do potássio, uma vez que o sódio tem um papel secundário nos organismos e não é um constituinte essencial dos minerais argilosos. Os únicos minerais de sódio que se formam na água do mar (além dos evaporitos) são feldspatos e zeólitos autigênicos e suas quantidades são muito pequenas. Por outro lado, uma considerável quantidade de Na^+ é adsorvida pelos minerais argilosos e a remoção por êste meio pode ser suficiente para manter um equilíbrio com as quantidades fornecidas pela climatização. Os dados analíticos não são ainda suficientemente completos para resolver a questão.

Resumindo esta discussão, o oceano aparenta ter alcançado um estado de equilíbrio entre fornecimento e remoção para, pelo menos, três dos seis íons mais abundantes: K^+, Mg^{++} e Ca^{++}. Os outros três, Na^+, Cl^- e $SO_4^=$ podem também ter atingido um estado de equilíbrio, mas os dados atuais não excluem a possibilidade de que suas concentrações estejam aumentando lentamente.

Tais problemas de geoquímica oceânica são particularmente interessantes quando projetados no passado. Será que o oceano sempre teve aproximadamente sua composição atual? Se não, em que períodos ocorreram mudanças importantes? Será que a quantidade de água dos oceanos foi sempre constante no decorrer dos tempos geológicos, ou tem aumentado, juntamente com enxôfre e cloro, pela adição de materiais voláteis dos vulcões? Questões como estas são òbviamente importantes numa discussão dos depósitos de evaporitos marinhos, mas tentar respondê-las a esta altura implicaria numa digressão muito longa. Para o presente, adotaremos a hipótese mais simples, que é a de que a composição da água do mar não se modificou profundamente desde o início da era paleozóica. Talvez um estudo dos evaporitos nos forneça uma confirmação aproximada quanto à validez desta premissa.

12-4. DADOS GEOLÓGICOS SÔBRE OS DEPÓSITOS DE EVAPORITOS MARINHOS

As substâncias mais abundantes dos evaporitos marinhos são sulfato de cálcio e cloreto de sódio. O sulfato de cálcio é geralmente anidro, mas êste não é, provàvelmente, o mineral originalmente depositado; se o composto foi precipitado inicialmente sob a forma de gêsso, êle se transformou em anidrito como resultado do aumento da temperatura e da pressão após o enterramento. Encontram-se sal-gema e anidrito em enormes depósitos da era siluriana em New York e Michigan, da era permiana em Kansas, Texas e Nôvo México e em depósitos de tamanho comparável em outros continentes. Quantidades menores aparecem freqüentemente nos estratos da maioria dos outros períodos geológicos, desde o cambriano até o presente. Quìmicamente, a origem de tais depósitos não representa nenhum problema, exceto quanto aos pormenores das relações gêsso-anidrita, uma vez que o sulfato de cálcio e o cloreto de sódio são precisamente os sais que se esperaria que precipitassem inicialmente em grandes quantidades, durante a evaporação da água do mar. Geològicamente, o problema consiste simplesmente em reproduzir as condições pelas quais um braço de mar pode ser suficientemente isolado para permitir uma evaporação contínua por tempo suficiente sem muita mistura com o resto do oceano.

De interêsse maior são os raros depósitos de sais mais solúveis obtidos da água do mar — os cloretos e sulfatos de magnésio e potássio (Tabela 12-5). O mais conhecido de tais depósitos é a formação permiana Zechstein no norte da Alemanha. Distinguem-se nesta formação quatro seqüências de evaporitos e algumas das seqüências se estendem além das fronteiras da Alemanha para a Polônia, Holanda e norte da Inglaterra. Também da era permiana são os depósitos de potássio do Texas, do Nôvo México e norte da Rússia. Os evaporitos da Pennsylvania ocorrem na bacia do Paradoxo, em Utah, e evaporitos devonianos na bacia Williston de North Dakota e Saskatchewan.

Um bom exemplo para um estudo minucioso é o depósito perto da cidade alemã de Stassfurt, um depósito que foi por muito tempo a maior fonte de potassa do mundo. Os evaporitos que aqui têm interêsse estão na segunda das quatro seqüências de Zechstein (Zechstein 2 ou série Stassfurt). As relações geológicas são aparentemente simples e a seqüência generalizada, indicada na Tabela 12-6, pode ser identificada numa área bastante grande. Do fundo para o tôpo, os materiais dominantes são anidrita e sal-gema, depois um sulfato de Ca, Mg e K, depois, principalmente, sulfato de magnésio e, finalmente, cloretos de Mg e K. A halita não está restrita à camada de sal-gema, mas é um mineral comum em todo o depósito.

TABELA 12-5 *Sais importantes em evaporitos marinhos**

Cloretos	
†Halita	$NaCl$
†Silvita	HCl
Bischofita	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
†Carnalita	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$
Cloreto-Sulfato	
†Kainita	$KMgClSO_4 \cdot 11/4H_2O$
Sulfatos contendo Ca	
†Anidrita	$CaSO_4$
†Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Glauberita	$Na_2Ca(SO_4)_2$
†Polialita	$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$
Sulfatos de Na e K	
Tenardita	Na_2SO_4
Glaserita, ou aphthitalita	$K_3Na(SO_4)_2$
Sulfatos simples de Mg	
†Kieserita	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Hexaidrita	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Epsomita, ou reinchardita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Sulfatos de Mg e Na	
Bloendita, ou astrakhanita	$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Loevita	$Na_{12}Mg_7(SO_4)_{13} \cdot 15H_2O$
Vanthoffita	$Na_6Mg(SO_4)_4$
Sulfatos de Mg e K	
Langbeinita	$K_2Mg_2(SO_4)_3$
Leonita	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$
Picromerita, ou schoenita	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

* Fórmulas de Braitsch, 1962

† Indica constituintes principais

TABELA 12-6. *Seção generalizada dos depósitos salinos da série Stassfurt (Zechstein 2) na região de Stassfurt, Alemanha.**

A seqüência abaixo é representativa dos leitos no interior da bacia Zechstein. Há muitas variações locais na espessura das diversas unidades. Perto da margem da bacia, os minerais contendo $MgSO_4$ tornam-se menos abundantes e os minerais de cloretos mais abundantes. Um constituinte importante de tôdas as unidades, mencionado explìcitamente ou não, é a halita.

	Espessura em metros
Sal argiloso cinzento	
Zona descontínua de "Hartsalz" (mistura de silvita, kieserita e halita). Localmente também loevita, picromerita, vanthoffita, langbeinita e kainita	0-20
Zona de carnalita. Principalmente carnalita, alguma kieserita	15-40
Zona de kieserita. Alguma carnalita e anidrita	30-40
Zona de polialita. Alguma anidrita	5-10
Sal-gema mais antigo e anidrita	100-1.000

* Fonte: Stewart, 1963, pág. 31.

A espessura total varia de lugar para lugar, excedendo localmente os 1.000 metros entre a base da anidrita e a base da argila salina. Êste tipo de seqüência é comum em depósitos de evaporitos e é, de uma maneira geral, àquilo que poderíamos esperar de uma prolongada evaporação de água do mar: primeiramente a precipitação dos sais menos solúveis, $NaCl$ e $CaSO_4$, depois, pela extrema secagem, a cristalização dos sulfatos mais solúveis de potássio e magnésio e, finalmente, dos altamente solúveis cloretos.

As dificuldades aparecem quando estudamos em detalhe a seqüência de Stassfurt. A primeira dificuldade é puramente geológica: em alguns lugares há evidência de uma falha de empuxo no tôpo da zona de carnalita, de maneira que a simplicidade do quadro geológico pode ser mais aparente do que real. Uma segunda dificuldade é a enorme espessura do depósito que, aparentemente, exigiria a evaporação de uma camada de água marinha com cêrca de 100 km de espessura. Para contornar esta dificuldade, podemos supor que a bacia de deposição foi separada do oceano por uma faixa rasa de maneira que a água podia fluir através da faixa a fim de repor as quantidades perdidas por evaporação. Esta hipótese, atualmente bem aceita para a maioria dos grandes depósitos de evaporitos, foi inicialmente elaborada pelo geólogo alemão Ochsenius. No mundo atual, Ochsenius podia indicar um lugar onde o mecanismo está hoje em operação: o gôlfo de Karabugaz, a leste do mar Cáspio, que está separado do mar por uma faixa arenosa através da qual um estreito canal leva água ao gôlfo e onde o clima extremamente árido do gôlfo provoca uma perda contínua de água e um cristalização abundante de sais.

Uma outra dificuldade em correlacionar a seqüência de Stassfurt com os sais que se poderia esperar da água do mar aparece quando se calculam as quantidades relativas dos diversos sais que se formariam se a água do mar atual fôsse evaporada até a secura total (Tabela 12-7). A comparação dos valôres com estimativas aproximadas das quantidades relativas nos depósitos de Stassfurt indicam discrepâncias óbvias, no sentido de que o teor de $CaSO_4$ nos sais naturais é muito alto e a proporção de sais de potássio e magnésio muito baixa. Essas discrepâncias podem ser razoàvelmente explicadas supondo-se que (1) em algum estágio, depósitos de gêsso foram enterrados por novas incursões de água marinha através da faixa antes que houvesse considerável

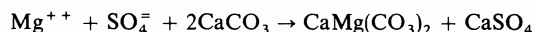
TABELA 12-7 *Comparação da espessura total dos sais numa seção representativa da série Stassfurt com a espessura obtida pela evaporação completa da água do mar**

	Espessura relativa dos sais em Stassfurt	Espessura relativa dos sais da água do mar
Anidrita, $CaSO_4$	5,5	3,3
Halita, NaCl	100	100
Kieserita, $MgSO_4 \cdot H_2O$	2	8,0
Carnalita, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$	4,5	15,3
Bischofita, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$		28,3

* Fonte: Twenhofel, 1950, pág. 514.

deposição de halita ou outros sais, e (2) a evaporação das salmouras residuais do mar de Zechstein foi interrompida antes que se tivesse completado a cristalização dos sais mais solúveis.

Um outro aspecto difícil de ser explicado é a grande variação lateral na seqüência do evaporito da série de Stassfurt. Ainda mais perturbador é o fato de que outros depósitos de sais, que por evidências geológicas são também de origem marinha, apresentam seqüências e arranjos muito diferentes das dos minerais de evaporitos. A mais notável dessas diferenças de um lugar para outro é a variação da quantidade de $MgSO_4$. Alguns depósitos, dos quais os leitos devonianos do Canadá ocidental são um bom exemplo, não apresentam pràticamente minerais de sulfato de magnésio, de forma que a composição global está ainda mais longe da composição teòricamente prevista do que a do depósito de Stassfurt. Para explicar a deficiência de $MgSO_4$ comumente observada, uma suposição razoável é que, durante a evaporação, a água do mar pode reagir lentamente com $CaCO_3$, seja do calcário que se encontra sob o depósito, seja o trazido pelos rios sob forma de bicarbonato de cálcio dissolvido. A reação pode ser simbolizada



$$Mg^{++} + SO_4^{=} + 2CaCO_3 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + CaSO_4$$

A dolomita (ou magnesita) seria depositada perto da base de uma seqüência de sais e o $CaSO_4$ serviria para aumentar a quantidade de gêsso ou anidrita. Uma corroboração para esta hipótese vem do fato de que a dolomita ocorre muito freqüentemente abaixo dos leitos de evaporitos. A série de Stassfurt fornece um exemplo particularmente adequado: perto da cidade de Stassfurt, que se encontra no centro da bacia de Zechstein, os minerais de sulfato de magnésio são abundantes e a dolomita é escassa, mas, quando se chega mais perto das margens da bacia, os sais desta série se modificam em camadas pobres em $MgSO_4$ e a dolomita se torna preponderante na rocha base. A hipótese consiste claramente de um grande número de variações, aparentemente casuais, na composição dos evaporitos, uma vez que o grau de remoção do $MgSO_4$ dependeria de quão efetivamente as salmouras em evaporação entram em contato com $CaCO_3$ sólido e de quanto $CaCO_3$ dissolvido é fornecido pelos rios.

Muitas das aparentes complexidades dos depósitos de evaporitos podem ser abordadas por esta espécie de raciocínio, sem abandonar o postulado fundamental de que os grandes leitos salinos têm sua origem na evaporação de águas marinhas similares na composição às dos oceanos atuais. Contudo, para testar rigorosamente

o postulado, é necessário observar mais pròximamente a físico-química da deposição do sal. A formação de evaporitos realiza-se sob condições muito comuns e fàcilmente definíveis de temperatura e pressão, de modo que as comparações entre resultados de laboratório e observações de campo devem fornecer uma boa visão dos detalhes da história dos leitos salinos.

12-5. A EXPERIÊNCIA DE USIGLIO

Um dos possíveis métodos de ataque é o método direto: deixar água do mar evaporar no laboratório e verificar quais os sais que se precipitam durante os diferentes estágios de secagem. Êste procedimento foi tentado nos meados do século passado pelo químico italiano Usiglio. Utilizando uma amostra de água do Mediterrâneo, Usiglio manteve a temperatura a 40°C e fêz a água evaporar para uma atmosfera mantida sêca com cal. A certos intervalos, parte da água era ràpidamente resfriada a 21°C e os sais precipitados eram analisados. De uma maneira geral, Usiglio obteve a seqüência de sais encontrada em Stassfurt (Tabela 12-8): primeiramente, uma pequena quantidade de $CaCO_3$ (o Fe_2O_3 indicado na tabela provàvelmente represente uma contaminação); depois, gêsso; depois gêsso mais halita; depois, halita com $MgSO_4$ e $MgCl_2$. Os últimos estágios da evaporação apresentaram resultados variáveis, dependendo do tempo de repouso e da magnitude das variações de temperatura do dia para a noite. Alguns dos cristais obtidos por Usiglio podem ser reconhecidos como substâncias encontradas

TABELA 12-8 *Seqüência de precipitação de sais provenientes da água do mar a 40°C, de acôrdo com as experiências de Usiglio.**

Os números são os pesos dos precipitados, em gramas, de um volume original de 1 litro.

Volume, litros	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	NaCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaBr	KCl
1,000								
0,533	0,0030	0,0642						
0,316		Traços						
0,245		Traços						
0,190		0,0530	0,5600					
0,1445			0,5620					
0,131			0,1840					
0,112			0,1600					
0,095			0,0508	3,2614	0,0040	0,0078		
0,064			0,1476	9,6500	0,0130	0,0356		
0,039			0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	
0,0302			0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	
0,023				2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	
0,0162				1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	
Total	0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	
Sais residuais sólidos				2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Sólidos totais	0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339

* Fonte: Clarke, 1924, pág. 220.

nos depósitos salinos (epsomita, hexaidrita, picromerita, carnalita), mas um certo número dos minerais de Stassfurt não apareceram (particularmente kieserita, kainita, polialita). Estas experiências indicaram, portanto, uma boa correlação com o que acontece na natureza, mas deixaram algumas perguntas sem resposta.

Uma outra aproximação possível é começando com sistemas simples em lugar da mistura altamente complexa encontrada na água do mar, sistemas com sòmente dois ou três sàis, cujo comportamento a diferentes temperaturas pode ser estudado em detalhe. Em seguida, outros sais podem ser adicionados ao sistema, uma por um, de maneira que a físico-química pode ser verificada em cada etapa. Desta maneira, o entendimento dos princípios básicos da cristalização encontrar-se-á sôbre uma base muito mais firme; o único problema é saber se os nossos sistemas, artificialmente simplificados, estão próximos da natureza o suficiente para que nossas generalizações tenham significado geológico. Esta linha de ataque foi tentada pelo químico holandês van't Hoff nos princípios dêste século, que provou ser o meio mais frutífero para deslindar os mistérios da deposição dos sais.

12-6. FÍSICO-QUÍMICA DA DEPOSIÇÃO DOS SAIS

Generalidades

Algumas das regras aplicaveis para a solubilidade em soluções diluídas são também válidas em salmouras concentradas. Por exemplo:

1. Num par de sais em solução, aquêle que precipita primeiramente durante a evaporação depende das solubilidades relativas e das concentrações. Se A fôr dez vêzes mais solúvel que B, êle sòmente precipitará primeiro se sua concentração fôr em mais de dez vêzes superior à de B.

2. Se dois sais tiverem um íon comum, a solubilidade de um dêles numa solução do outro será menor do que a que teria em água pura. Conseqüentemente, o NaCl é menos solúvel numa solução de KCl do que em água.

3. Se dois sais não tiverem um íon comum, a solubilidade de cada um dêles será, geralmente, maior numa solução do outro do que em água pura.

4. A solubilidade é acentuadamente influenciada por mudanças de temperatura, mas apenas ligeiramente por mudanças de pressão. O efeito da temperatura é diferente para sais diferentes e, em geral, é imprevisível. Para a maioria dos sais, a solubilidade aumenta com o aumento de temperatura; para muitos, a solubilidade aumenta por um fator de dois ou três entre 25 e 100°C, e apenas para poucos por um fator maior que dez.

Pares de Sais com um Íon Comum

O sistema de sais múltiplos mais simples possível é um par como NaCl e KCl, o qual tem um íon comum e não forma sais duplos a temperaturas ordinárias. Suas relações de solubilidade podem ser representadas convenientemente por um diagrama como o da Fig. 12-1, onde *O* representa a água pura e os aumentos de concentrações dos dois sais estão indicados nos dois eixos. Neste diagrama e nos subseqüentes, as concentrações estão expressas em mol dos compostos fictícios K_2Cl_2 e Na_2Cl_2, em lugar dos sais simples KCl e NaCl. Esta é uma questão de conveniência, um artifício para evitar dificuldades aritméticas na comparação das quantidades de sais de íons monovalentes e bivalentes. Na realidade, tratamos êstes sistemas de sais como se êles incluíssem

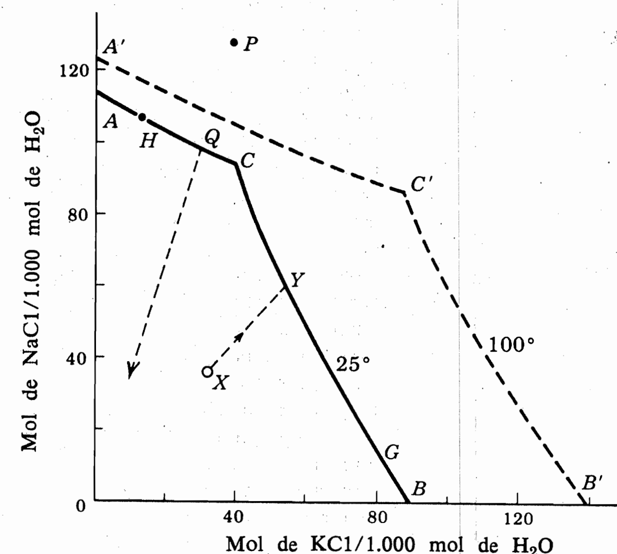


FIG. 12-1. *Cristalização de soluções contendo NaCl e KCl a 25°C e 100°C. Fonte: Braitsch, 1962, p. 36.*

apenas os íons bivalentes Mg^{++}, $SO_4^{=}$, K_2^{++}, Na_2^{++}, $Cl_2^{=}$. Os três últimos não têm, evidentemente, existência real, mas isto não tem importância enquanto considerarmos essas expressões apenas como meios de indicar as concentrações nas quais determinados compostos cristalizam,

Os pontos *A* e *B* na Fig. 12-1 indicam as concentrações de NaCl e KCl, respectivamente, em soluções saturadas de sais puros. O ponto *G* indica a menor solubilidade do KCl numa solução com uma relação NaCl/KCl igual a 1/10, e o ponto *H* indica a solubilidade do NaCl quando a relação é 10/1. Uma mistura de composição *C* é simultâneamente saturada com ambos. Os pontos entre *O* e a linha *ACB* representam soluções não-saturadas e os pontos além de *ACB* representam misturas heterogêneas dos sais sólidos com soluções saturadas. Se uma solução diluída com composição *X* é evaporada, sua concentração varia ao longo da linha *XY* (afastando-se diretamente de *O*); em *Y*, o KCl começa a cristalizar; isto faz que a relação NaCl/KCl na solução aumente, de maneira que a composição varia ao longo da linha *Y C* enquanto o KCl continua a cristalizar-se; em *C*, o NaCl começa também a cristalizar e a composição da solução permanece nesse ponto até que a evaporação se complete. Podemos também considerar o tipo oposto de seqüência, a gradual dissolução de uma mistura de sais representada pelo ponto *P*: ao adicionarmos água, a solução permanece por um certo tempo saturada com ambos, tendo, pois, uma concentração indicada pelo ponto *C*; quando o KCl se dissolve completamente, sobra uma certa quantidade

de NaCl sólido; adicionando-se mais água, esta também será dissolvida e a concentração da solução acompanhara a linha *CQ*; em Q, os últimos restos de NaCl terão desaparecido e a diluição posterior será indicada pela linha *QO*. Assim, o diagrama mostra concisa e quantitativamente como varia a solução e quais os sais que se dissolvem ou cristalizam quando a quantidade de água é aumentada ou diminuída.

A combinação KCl-$MgCl_2$ tem comportamento similar, mas a situação é complicada pela possibilidade de formação de um sal duplo, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (carnalita). Na Fig. 12-2, o ponto *A* representa a saturação apenas com $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; *B* representa a saturação apenas com KCl; e a linha tracejada *OL* indica a relação entre o KCl e o $MgCl_2$ na carnalita. Quando uma solução diluída como a *X* é evaporada, o KCl é o primeiro sal a cristalizar; êle continua a cristalizar enquanto a composição da solução muda ao longo da linha *BD*, bem além da composição do sal duplo; apenas quando a solução alcança a composição *D* surge a carnalita; neste ponto, a composição da solução permanece fixa enquanto a carnalita cristaliza, tanto diretamente da solução como por reação parcial dos íons dissolvidos com parte do recém-precipitado KCl. O sal sólido resultante é uma mistura de carnalita e silvita. Por outro lado, se a solução original tem a composição *Y*, ela contém $MgCl_2$ em quantidade mais do que suficiente

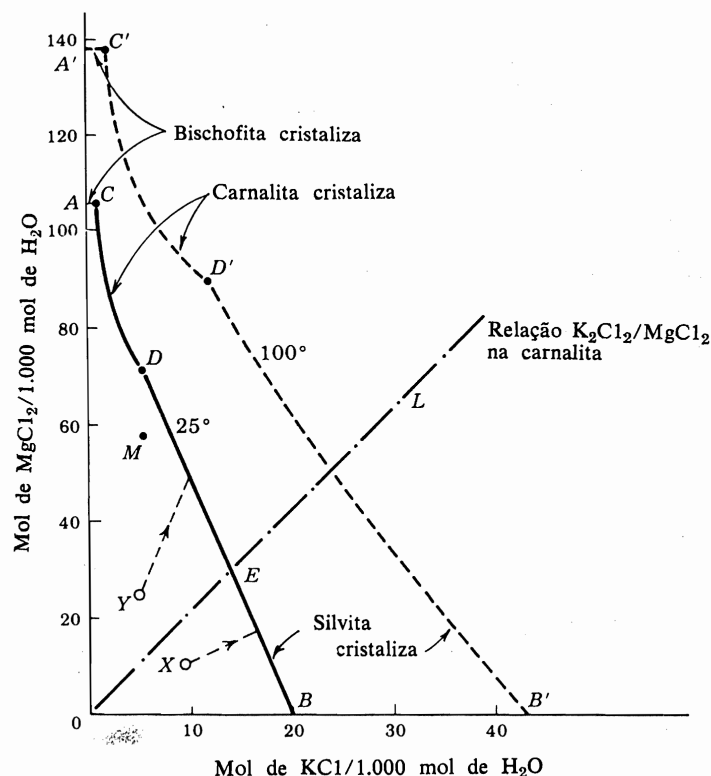


FIG. *12-2. Cristalização de soluções contendo KCl e $MgCl_2$ a 25°C e 100°C. Soluções saturadas com NaCl. Fonte: Braitsch, 1962, p. 38.*

para reagir com o KCl precipitado; conseqüentemente, no ponto *D* uma solução saturada estará em contato apenas com carnalita. Se a evaporação prossegue, a carnalita adicional precipita e a composição da solução varia ao longo da linha *DC*; no ponto *C*, a bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) começa a precipitar com carnalita e a composição da solução permanece constante até que a evaporação se complete. A esta altura, o sólido resultante é uma mistura de carnalita e bischofita.

Para o processo oposto, considere a dissolução de carnalita pura. A primeira solução saturada tem uma composição indicada pelo ponto *D*, mais rica em $MgCl_2$ do que em KCl, significando que uma parte da carnalita foi desmembrada, deixando um resíduo de silvita sólida. Quando a carnalita desaparece inteiramente, uma parte da silvita sólida permanece e a solução tem sua composição *D* mantida constante neste intervalo de tempo. Apenas quando se dissolve o KCl residual, a composição da solução varia ao longo da linha *DB*. Quando a última porção sólida desaparece, a solução atinge uma composição *E* e uma diluição posterior é indicada por uma variação ao longo de *EO*.

Nós podemos descrever a seção da linha de saturação *BD* como sendo a "região silvítica", desde que, nela, apenas o KCl esteja em equilíbrio com soluções saturadas; *CD* será a região carnalítica e *CA* a região bischofítica. O ponto *C* apresenta a concentração de uma solução saturada em equilíbrio com bischofita e carnalita e o ponto *D* a concentração quando em equilíbrio com carnalita e silvita. Nòte-se que o ponto *D* difere do ponto *C* pelo fato de que durante a evaporação êle pode ser alcançado apenas por um lado, o lado do KCl, enquanto que o ponto *C* pode ser alcançado tanto pelo lado da carnalita como pelo da bischofita. Em outras palavras, uma seqüência de sais formados por evaporação simples pode apresentar a silvita seguida pela carnalita, a carnalita seguida por uma mistura de carnalita e bischofita, ou a bischofita seguida por uma mistura de bischofita e carnalita, mas nunca carnalita seguida pela silvita.

Em virtude da carnalita aparentemente se desintegrar logo após se dissolver, dando silvita sólida e uma solução rica em magnésio, diz-se que ela se dissolve *incongruentemente*. Já havíamos observado um outro exemplo de solução incongruente, a desintegração parcial de dolomita a temperaturas moderadamente altas, dando $CaCO_3$ sólido e uma solução com excesso de magnésio (Sec. 3-10). O fenômeno é muito comum entre sais em depósitos de evaporitos.

Pares de Sais Recíprocos

Um par de sais sem um íon comum é muito mais complicado, Poderíamos iniciar, digamos, com uma solução contendo KCl e $MgSO_4$; à primeira vista, tem-se a possibilidade aparente de formação de dois outros sais simples por evaporação, K_2SO_4 e $MgCl_2$ e, em correspondência, uma possibilidade maior de formação de sais duplos. Tal combinação de sais é denominada de *par de sais recíprocos.*

Surgem, primeiramente, diversas questões complicadas: (1) Quantas concentrações devem ser especificadas a fim de descrever tôdas as possíveis composições de soluções de um par recíproco? Uma pequena reflexão indicará que a resposta deve ser três: qualquer solução contendo os íons K^+, $SO_4^=$, Mg^{++} e Cl^+ pode ser descrita como sendo a combinação de três quaisquer entre os quatro possíveis sais simples. Alternativamente, a composição pode ser especificada dando-se as concentrações de três íons quaisquer; o teor do quarto íon está automàticamente fixado pela exigência de neutralidade elétrica. (2) Quantos sais podem cristalizar simultâneamente a partir de tal solução? Podem estar todos os quatro sais simples em equilíbrio com a solução?

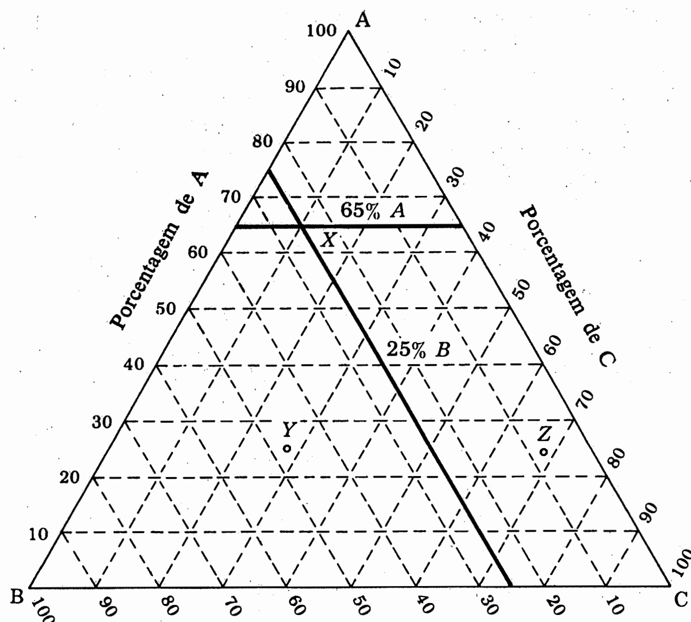


FIG. *12-3. Interpretação de um diagrama triangular. O ponto X representa uma mistura de 65% de A, 25% de B, 10% de C.*

Podem também estar presentes diversos sais duplos? A resposta a estas questões está numa generalização denominada a regra das fases, que consideraremos no capítulo seguinte. No momento, nós não nos preocuparemos com uma resposta teórica, mas simplesmente aceitamos os resultados da experiência. (3) Como pode ser representado gràficamente o desenvolvimento da cristalização? Estamos lidando agora com três variáveis ao invés de duas, de modo que um diagrama completo deve ser uma figura tridimensional ou uma projeção bidimensional.

Como resposta à terceira questão, muitos artifícios foram tentados. A representação mais freqüentemente utilizada em trabalhos modernos é um diagrama triangular sugerido por Jänecke, um dos sucessores de van't Hoff na química dos sais. O triângulo de Jänecke é uma engenhosa adaptação de uma espécie geral de diagrama muito usado em geologia quando é necessário apresentar relações entre três quantidades. Supondo-se, para tomar o exemplo mais simples possível, que se deseja indicar as composições de várias misturas de três substâncias, A, B e C. Sôbre um triângulo eqüilátero fazemos cada vértice representar 100% de uma das três substâncias puras e os lados opostos representar 0% (Fig. 12-3). Então, a porcentagem a A numa mistura é representada como sendo a distância a partir do lado oposto em direção ao vértice A, e a porcentagem de B como sendo a distância entre um outro lado e o vértice B. Uma vez fixadas as porcentagens de duas substâncias, a terceira está automàticamente determinada. Conseqüentemente, para representar uma mistura de 65% de A, 25% de B e 10% de C, desenhamos uma linha por todos os pontos com 65% de A e uma segunda linha por todos os pontos com 25% de B; o ponto *X*, interseção das duas linhas, é 10% da distância até C. A composição do ponto *Y* na Fig. 12-3 seria lida como 25% de A, 47% de B e 28% de C. Note-se que o diagrama representa *três* substâncias, mas apenas *duas* variáveis independentes, uma vez que duas relações de composições quaisquer determinam a terceira.

A representação gráfica da composição de uma solução com um par de sais recíprocos é um tanto mais complicada. A composição é primeiramente expressa em porcentagens de moléculas dos quatro íons, e, então, a soma das porcentagens para três íons quaisquer é recalculada para 100%. Assim, para um par de sais AC e BD podemos tomar a soma dos três íons, digamos $(A^{++}) + (B^{++}) + (C^{=})$, como sendo igual a 100; caso seja necessário calcular a concentração do íon restante para um dado ponto qualquer, um pequeno cálcio algébrico mostra que $(D^{=})$ deve ser dado por $2(A^{++}) + 2(B^{++}) - 100$. Então A^{++}, B^{++} e $C^{=}$ são colocados nos vértices de um triângulo e as relações são indicadas como usualmente. Na verdade, êste procedimento reduz três variáveis a duas, pelo fato de levar em conta as relações entre os íons, no lugar de concentrações reais. O diagrama de Jänecke apresenta quantidades relativas dos diferentes íons ou sais, mas não suas concentrações efetivas na solução.

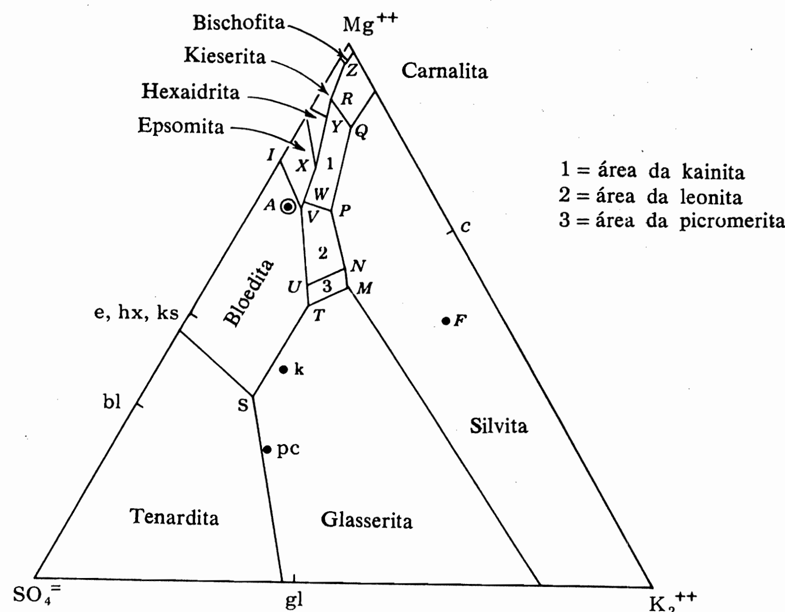
12-7. A EVAPORAÇÃO DA ÁGUA DO MAR

O Diagrama de Jänecke

O simples sistema de par recíproco $MgCl_2$-K_2SO_4 tem apenas interêsse teórico, desde que a água do mar sempre contenha NaCl também. Os detalhes do processo de cristalização têm sido elaborados apenas para soluções saturadas com NaCl e o diagrama de Jänecke para êste caso (a 25°C) está representado na Fig. 12-4. Os vértices do diagrama representam Mg^{++}, K_2^{++} e $SO_4^{=}$, correspondendo às substâncias A^{++}, B^{++} e $C^{=}$ no exemplo do parágrafo anterior; o quarto íon, $Cl_2^{=}$ não comparece no diagrama, mas pode ser calculado (como $D^{=}$ no exemplo anterior) a partir da expressão

$$(Cl_2^{=}) = 2(Mg^{++}) + 2(K_2^{++}) - 100$$

para qualquer combinação dos outros três íons. O vértice Mg^{++} do diagrama representa 100% de bischofita, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, e o vértice K_2^{++} 100% de silvita. O vértice $SO_4^{=}$ não teria significado no sistema livre de NaCl, uma vez que êle representaria a situação impossível de 100% de $SO_4^{=} + Cl^{-}$, mas com o Na^{+} presente, êste vértice fica representando o Na_2SO_4 puro (thernadita). As composições dos sais puros que contêm apenas dois dos "componentes extremos" (K_2^{++}, Mg^{++}, $SO_4^{=}$) estão indicadas ao longo dos lados do triângulo (por exemplo, c para a carnalita, ks para a kieserita) e os sais puros que contêm todos os três estão representados por pontos no interior do triângulo (por exemplo, pc para picromerita, k para kaianita). Cada área assinalada dentro do triângulo indica o sal que precipitaria primeiro se uma solução diluída com composições compreendidas nessa área fôsse evaporada até se dar a cristalização. Conseqüentemente, a silvita seria o primeiro sal a cristalizar a partir de uma solução contendo iguais quantidades de K_2^{++} e Mg^{++} e apenas um quinto de $SO_4^{=}$, no máximo (ponto *F* na Fig. 12-4).



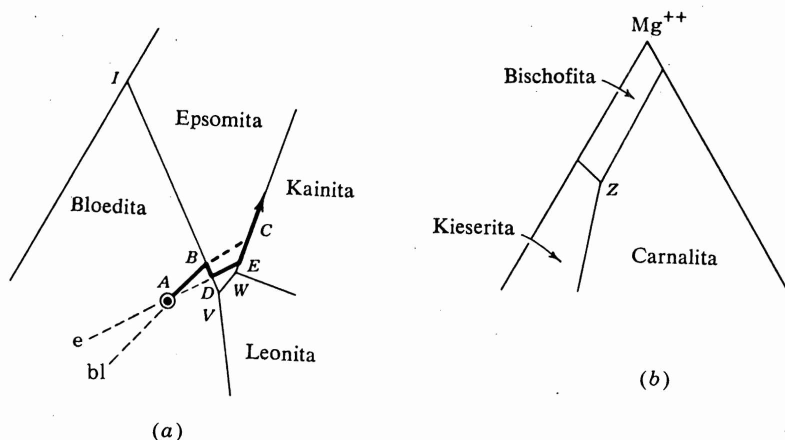


FIG. 12-4. *Diagrama de Jänecke para o sistema $NaCl$-KCl-$MgCl_2$-Na_2SO_4-H_2O a 25°C. Pontos dos sais: c = carnalita, bl = bloedita, gl = glaserita, e = epsomita, hx = hexaidrita, ks = kieserita, k = kainita, p = picromerita. A é composição da água do mar. (a) é uma ampliação para mostrar parte do curso de cristalização da água do mar; (b) mostra detalhes nô vértice do Mg. Fonte: Braitsch, 1962, p. 52.*

Note-se que para a maioria dos sais representados, o ponto indicativo da composição de um sal (o "ponto do sal") situa-se externamente à área onde o sal precipitaria. Isto é análogo à situação da Fig. 12-2, onde o ponto representativo da carnalita na linha de cristalização (ponto *E*) está bastante distante da "região carnalítica" (linha *CD*), onde a carnalita seria a primeira a precipitar. Isto significa que a maioria dos sais na Fig. 12-4, como a carnalita, apresenta solução incongruente. Na utilização da Fig. 12-4 será de grande valia, em geral, recordar que êste diagrama é análogo ao da Fig. 12-2, mas que as regiões de cristalização agora são áreas bidimensionais ao invés de linhas. Para indicar na Fig. 12-4 um ponto de diluição infinita, correspondente ao ponto *O* na Fig. 12-2, precisaríamos utilizar uma outra dimensão, colocando êste ponto em algum lugar acima do diagrama. Então, a Fig. 12-4 pode ser visualizada como uma superfície distorcida, e a evaporação de uma solução diluída significa movimento para baixo, a partir do ponto *O*, até que a superfície seja interceptada. Estamos interessados, contudo, não em soluções diluídas, mas apenas com o transcorrer da cristalização depois que um dos sais tenha começado a precipitar. Por analogia, na Fig. 12-2, estaríamos interessados apenas na cristalização ao longo da curva *ACDB*, e não em soluções diluídas na região *OACDB*.

Cristalização dos Componentes Principais

A linha de cristalização de maior interêsse é a da água normal do mar, cuja composição está indicada no diagrama pelo ponto *A*. Êste ponto está situado na área da bloedita, significando que a bloedita $[Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ é o primeiro mineral a formar-se quando a água do mar evapora-se o suficiente para os sais de magnésio iniciarem a cristalização. (Lembrar que a solução está contìnuamente saturada com NaCl, de modo que a halita precipitará antes e completamente durante a cristalização dos minerais de magnésio e potássio.) A relação $Mg^{++}/SO_4^=$ na bloedita está indicada pelo ponto de sal de bloedita (bl) no lado esquerdo do triângulo. Enquanto a bloedita cristaliza, os dois íons são retirados da solução nesta relação, e a composição da solução deve variar ao longo de uma linha passando pelo ponto do sal. Conseqüentemente, antes que muita bloedita tenha cristalizado, a solução atingirá uma composição indicada por um ponto situado no limite entre as áreas da bloedita e da epsomita. Neste ponto a bloedita torna-se instável e, enquanto a cristalização prossegue, a epsomita precipitará no seu lugar. Podemos imaginar dois casos extremos para a transição neste limite. Os cristais de bloedita podem separar-se, assim que se formam, do líquido, sob a forma de uma camada no fundo, a qual, por isso, tem pouco contato com o restante da solução; neste caso a precipitação da bloedita simplesmente irá parar, e a cristalização da epsomita irá iniciar, variando, agora, a composição da solução ao longo de uma nova linha passando pelo ponto do sal da epsomita (e). Alternativamente, a solução, ao evaporar, pode ser suficientemente agitada de modo que os cristais de bloedita permanecem em contato efetivo com o líquido; neste caso, os cristais de bloedita reagirão com o líquido quando sua composição atingir o limite, variando em função da epsomita, agora mais estável. Êste relacionamento significa uma variação correspondente na composição da solução, uma vez que a relação $Mg^{++}/SO_4^=$ é diferente nos dois minerais. Os dois casos podem ser visualizados com auxílio da Fig. 12-4*a*, que é uma região da Fig. 12-4, próxima do ponto da água do mar, ampliada e algo distorcida, para tornar mais claras as relações. No primeiro caso, com separação completa dos cristais de bloedita, a composição da solução segue o caminho *ABC*, meramente variando a direção na fronteira, de modo que, a partir

daí, ela se move segundo a relação $Mg^{++}/SO_4^=$ da epsomita. No segundo caso, onde a bloedita desaparece na reação para formar epsomita, a composição da solução desloca-se ao longo da borda até um ponto *D*, numa linha imaginária traçada entre o ponto do sal de epsomita até o ponto da água do mar. Em *D*, o remanescente da bloedita teria desaparecido e daí para frente a composição da solução varia ao longo de *DE*, com a cristalização da nova epsomita.

Note-se que o primeiro caso forneceria como resultado um depósito de sal com uma camada de bloedita recoberta por epsomita, enquanto que o segundo caso forneceria sòmente uma camada de epsomita. Poderíamos imaginar todos os matizes entre os dois casos extremos; se a bloedita reagisse apenas parcialmente, o resultado final seria uma camada fina de bloedita, ou, talvez, uma camada mista de bloedita e epsomita recoberta por uma camada contendo apenas epsomita.

Ao continuar a cristalização da epsomita, a composição da solução seria levada ao limite entre a epsomita e a kainita. Êste é um tipo de limite diferente, ao longo do qual os dois sais cristalizam juntamente (como poderia ser previsto pelo fato de que os pontos dos sais de kainita e de epsomita acham-se nos lados opostos de uma extensão da linha). A cristalização simultânea faz que a composição da solução varie ao longo do limite em direção ao ponto *X*. Neste ponto, a epsomita torna-se instável em relação à hexaidrita e, se parte dela é conservada ou não, depende da eficiência com que os cristais de epsomita são postos em contato com a solução neste ponto. Com o prosseguimento da evaporação, a hexaidrita e a kainita cristalizam conjuntamente e a composição da solução varia ao longo da linha *XY*. No ponto *Y*, a hexaidrita, por sua vez, torna-se instável em relação à kieserita, e, em *R*, a kainita torna-se instável com relação à carnalita. Nos últimos estágios da evaporação, a carnalita e a kieserita cristalizam conjuntamente e a composição da salmoura varia em direção ao ponto *Z*. Aqui, a bischofita começa a se precipitar juntamente com os dois outros sais e a composição da salmoura permanece constante até o desaparecimento final do líquido. O campo da bischofita é tão pequeno que se torna necessário apresentar uma ampliação do vértice superior do triângulo (Fig. 12-4*b*) a fim de mostrar claramente os estágios finais.

A evaporação completa da água do mar a 25°C deveria produzir apenas três sais — kieserita, carnalita e bischofita (mais halita e pequenas quantidades de sais de cálcio) —, desde que o equilíbrio fôsse mantido no sentido de que cada sal reagisse completamente com a solução no ponto em que êle se tornasse instável. A falta de uma reação completa permitiria a preservação de outros sais numa seqüência de evaporito, principalmente bloedita, epsomita, hexaidrita e kainita. Em qualquer dos dois casos, os minerais silvita, leonita e picromerita deveriam estar ausentes.

As relações indicadas na Fig. 12-4 são o resultado de muitos anos de trabalho por parte de van't Hoff e seus colegas, bem como de refinamentos posteriores realizados por outros pesquisadores. Êstes resultados não são, porém, os que seriam obtidos imediatamente pela evaporação de soluções contendo os íons K^+, Mg^{++}, $SO_4^=$, Cl^- e Na^+, como Usiglio descobriu há muito tempo atrás. Durante uma evaporação rápida, não há formação de kieserita e kainita; aprecem outros sais (principalmente $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ e $MgSO_4 \cdot 4H_2O$) que não estão representados na Fig. 12-4; e os campos da silvita e da carnalita são consideràvelmente maiores. A dificuldade está no velho empecilho da geoquímica experimental, a lentidão das reações. Os dois novos hidratos de $MgSO_4$ são compostos metastáveis que cristalizam logo no comêço, modificando-se lentamente nos hidratos estáveis kieserita e hexaidrita. A kainita se forma sòmente quando a solução e os sais dela precipitados permanecem em repouso por longos períodos, de forma que um equilíbrio estável, e não metastável, pode ser atingido. A formação inicial de minerais metastáveis é uma das razões pelas quais a química dos sais é tão complicada e a elaboração de diagramas de equilíbrio, como o da Fig. 12-4, leva tanto tempo. Presumìvelmente, o diagrama de equilíbrio é o tipo de diagrama mais apropriado para se fazer comparações com as ocorrências naturais, uma vez que a evaporação da água do mar na natureza é lenta e os sais permanecem em contato com as salmouras por muito tempo.

Outros Componentes

A Fig. 12-4 é essencialmente um diagrama do par de sais recíprocos $MgSO_4$-KCl. É verdade que nós incluímos o NaCl no sistema, fazendo notar que a solução está sempre saturada com êste sal; mas, na parte superior do diagrama, o sódio aparece apenas num dos minerais (bloedita), de maneira que podemos dirigir nossa atenção apenas para os sulfatos e cloretos de K e Mg. Em outras palavras, durante a evaporação da água do mar, pràticamente a halita cristaliza de maneira independente dos outros sais. A presença do Na^+ na solução modifica os campos dos minerais de K e Mg, mas os campos podem ser completamente descritos em têrmos de relações $K^+/SO_4^=$ e $Mg^{++}/SO_4^=$. Êste comportamento independente do NaCl é uma circunstância feliz, pois se o Na^+ fôsse um constituinte importante dos sais de K e Mg, seríamos obrigados a considerar êste íon como uma outra variável independente, e um diagrama bidimensional, como o da Fig. 12-4, não seria suficiente para retratar o processo de cristalização.

Dos seis íons principais da água do mar (Tabela 12-4), apenas o comportamento do Ca^{++} não tem sua variação resumida no triângulo de Jänecke. Também aqui somos favorecidos por uma circunstância feliz: a maioria do Ca^{++} originalmente presente é precipitada no início da seqüência de cristalização sob forma de gêsso ou anidrita. O gêsso começa a se formar quando a água do mar tiver evaporado até cêrca de um quinto de seu volume original, a halita quando o volume chegar à cêrca de um décimo do original e a bloedita não se forma até que mais de 98% da água tenha evaporado. Neste ponto já se precipitou tanto Ca^{++} que apenas cêrca de 0,0001 mol/mol de H_2O permanece na solução, uma quantidade tão pequena que não pode influir consideràvelmente na cristalização dos sais de K e Mg. Numa boa aproximação, os últimos estágios da evaporação da água do mar podem ser considerados como um problema com apenas três variáveis (concentrações de três quaisquer dos íons K^+, Mg^{++}, $SO_4^=$, Cl^-) e podem ser representados por um diagrama triangular como o da Fig. 12-4, a despeito da presença de outros íons na solução.

As relações entre os dois mais importantes minerais de sulfato de cálcio, gêsso e anidrita, não são completamente definidas. Aquêle que precipita inicialmente em lagos ou lagunas salgadas, ou no laboratório, é o gêsso, mas o mineral mais comum nos depósitos de evaporitos é a anidrita. As relações texturais sugerem que um pode se transformar no outro ràpidamente e que tais transformações ocorreram na natureza em grande escala. A alta temperatura e a baixa umidade favorecem a anidrita, como poderia ser previsto pelas fórmulas, de maneira que a predominância de anidrita, nos depósitos salinos enterrados, é plausivelmente explicada como uma alteração diagenética de gêsso primário. Permanece ainda a questão se é possível que a anidrita seja um precipitado primário da água do mar. Os dados termodinâmicos do sistema $CaSO_4$-H_2O indicam que, em presença de água pura, o gêsso deveria ser o precipitado mais estável abaixo de 50°C e a anidrita acima desta temperatura

(Sec. 1-5). A temperatura de transição baixa em presença de outros sais na solução; na água do mar ela é aproximadamente 20°C e, quando esta se torna mais concentrada com o decorrer da evaporação, o ponto de transição cai ainda mais. De acôrdo com êstes dados, a evaporação da água a 25°C deveria produzir anidrita como primeiro precipitado, de maneira que, teòricamente, a anidrita dos depósitos salinos poderia ser um precipitado primário. Alguns geólogos consideraram que as provas texturais corroboram esta hipótese. Por outro lado, tentativas de laboratório em precipitar a anidrita sob condições naturais simuladas sempre falharam. Mesmo a altas temperaturas e altas concentrações de sal, quando a anidrita é, inquestionàvelmente, a forma estável, o gêsso metastável sempre aparece como o primeiro precipitado. Êste fato, juntamente com a ausência ou quase ausência de anidrita primária nos evaporitos atuais, levou a maioria dos geólogos a concluir que a anidrita dos evaporitos marinhos é, em sua totalidade, secundária.

A despeito do fato de que grande parte do Ca^{++} na água do mar é removido sob a forma de gêsso nos primeiros estágios da evaporação normal, de maneira que o Ca^{++} deveria, teòricamente, desempenhar apenas um papel secundário na cristalização dos compostos de K e Mg, os sais contendo Ca juntamente com K, Mg ou Na não são incomuns nos evaporitos marinhos. Um dêstes sais, polialita $[K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$ é, freqüentemente, um constituinte principal. Assim, para obtermos um quadro completo, deveríamos tentar encaixar êste sal na seqüência indicada na Fig. 12-4. Êste é um trabalho experimentalmente muito difícil, pois a polialita, assim como a anidrita, só se forma muito lentamente nas condições de laboratório. A cristalização é tão lenta que não se pode esperar a formação de polialita na natureza, sob forma de precipitado primário, a temperaturas próximas de 25°C. Seu campo de estabilidade pode ser aproximadamente representado na Fig. 12-4 como uma pequena área cobrindo partes dos campos da bloedita, kainita, silvita e leonita. Em condições ideais, a polialita deveria, pois, cristalizar-se juntamente com a bloedita, epsomita e kainita durante os primeiros estágios de formação dos sais Mg-K, mas (como a kainita e a kieserita) ela não aparece experimentalmente a não ser que os sais e a salmoura permaneçam em contato por meses ou anos.

Os constituintes menos abundantes da água do mar desempenham apenas um papel secundário na deposição dos sais. O HCO_3^- é removido nos primeiros estágios por precipitação sob forma de $CaCO_3$ ou, possivelmente, como dolomita ou magnesita. O boro forma minerais secundários raros. O Br^- entra na estrutura cristalina dos cloretos, principalmente silvita e carnalita, como um substituto isomorfo do Cl^-. A maioria do Sr^{++} substitui o Ca^{++} no gêsso ou anidrita. A distribuição dêstes constituintes raros é um estudo interessante especialmente pelas informações que sua presença fornece quanto às condições durante o processo de evaporação, mas devemos nos limitar aqui aos íons principais.

12-8. O EFEITO DA TEMPERATURA

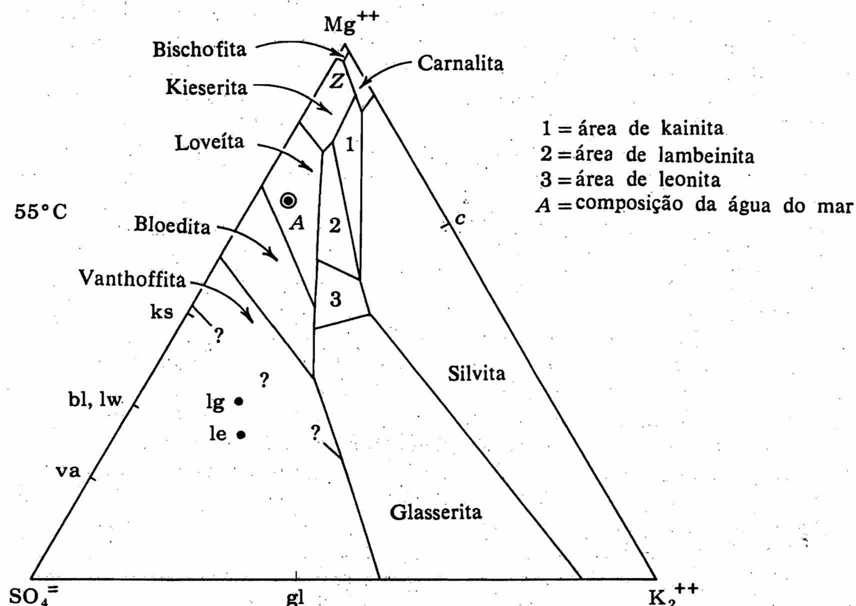
Teòricamente, de acôrdo com a Fig. 12-4, a completa evaporação da água do mar a 25°C conduziria a um dos dois resultados: (1) Se o equilíbrio fôsse mantido, de modo que os cristais pudessem reagir com a salmoura remanescente, o produto final seria uma mistura de anidrita, halita, kieserita, carnalita e bischofita (ponto *z* na Fig. 12-4). (2) Se os cristais se acumulassem de forma que a reação com a salmoura fôsse restringida, seriam formadas camadas sucessivas nas quais os minerais seguintes seriam os predominantes: polialita, bloedita, epsomita, epsomita-kainita, hexaidrita-kainita, kieserita-kainita, kieserita-carnalita, kieserita-carnalita-bischofita, com anidrita e halita presentes em todos. Uma comparação destas previsões com a seqüência de sais de Stassfurt (Tabelas 12-6 e 12-7) indica, à primeira vista, que a concordância é pequena, qualquer que seja a alternativa assumida. A polialita, se formada completamente, deveria estar em quantidade muito pequena, mas em Stassfurt ela é um constituinte principal. A kainita estaria ausente (caso 1) ou estaria presente em grande quantidade no início da seqüência (caso 2); efetivamente ela aparece apenas esporàdicamente na parte extrema superior. Sais como loevita, picromerita, vanthoffita, langbeinita estariam completamente ausentes. A combinação kieserita-silvita, comum na camada superior do "Hartsalz" é estritamente excluída pelo diagrama de equilíbrio. A ausência de bischofita em Stassfurt é também notável, mas isto poderia significar apenas que a evaporação não se completou.

De todos os leitos de sais marinhos que foram estudados em detalhe, o depósito de Stassfurt é o que mais se aproxima das previsões teóricas e, mesmo aqui, a concordância não é satisfatória. O que significam as discrepâncias encontradas? Será que o oceano mudou sua composição desde a era permiana até o presente? As temperaturas e pressões atmosféricas são muito diferentes das da era permiana? Houve modificações nos leitos salinos desde a sua formação?

Van't Hoff, o primeiro a chamar atenção para as discrepâncias principais entre a experiência e a observação, sugeriu que uma diferença na temperatura de evaporação pode ser o fator responsável. A fim de explorar esta possibilidade, êle e seus colegas investigaram o sistema K^+-Mg^{++}-$SO_4^=$-Cl^--Na^+ a temperaturas mais altas bem como a 25°C (Fig. 12-5). A 83°C, êle percebeu que duas das maiores dificuldades haviam sido resolvidas: o campo da kainita havia desaparecido e os campos da kieserita, carnalita e silvita haviam mudado de forma de maneira a tornar a combinação kieserita-silvita estável. Com base nisto, van't Hoff concluiu que a bacia da qual um braço do mar de Zechstein se havia evaporado deveria ter tido uma temperatura afastada em não mais de 17°C do ponto de ebulição da água.

12-9. MUDANÇAS PÓS-DEPOSICIONAIS NOS LEITOS SALINOS

Van't Hoff foi um físico-químico e suas conclusões sôbre a temperatura de evaporação foram uma dedução puramente química. Isto iniciou uma longa controvérsia entre os geólogos, alguns mantendo que a química havia "provado" temperaturas extraordinàriamente altas na era permiana, outros mencionando a completa falta de provas para tais temperaturas nos sedimentos e, particularmente, nos fósseis dos leitos adjacentes. A fim de tentar uma conciliação, Jänecke e alguns outros sugeriram que a alta temperatura mencionada pode não ter sido a temperatura dos depósitos originais, mas uma temperatura atingida mais tarde pelos leitos salinos, após seu enterramento sob outros sedimentos. Os sais são muito sensíveis a variações de temperatura, como indicam as Figs. 12-4 e 12-5, e uma temperatura de 83°C poderia ser alcançada, com um gradiente geotérmico médio, a profundidades de apenas alguns milhares de metros. Em outras palavras, os depósitos salinos podem ser considerados como rochas metamórficas, cuja composição mineral adaptou-se a um nôvo equilíbrio a temperaturas e pressões mais altas. No entanto, a temperatura na qual se dá esta transformação é tão baixa que se torna discutível qual o têrmo mais apropriado, "metamorfismo" ou "diagênese".



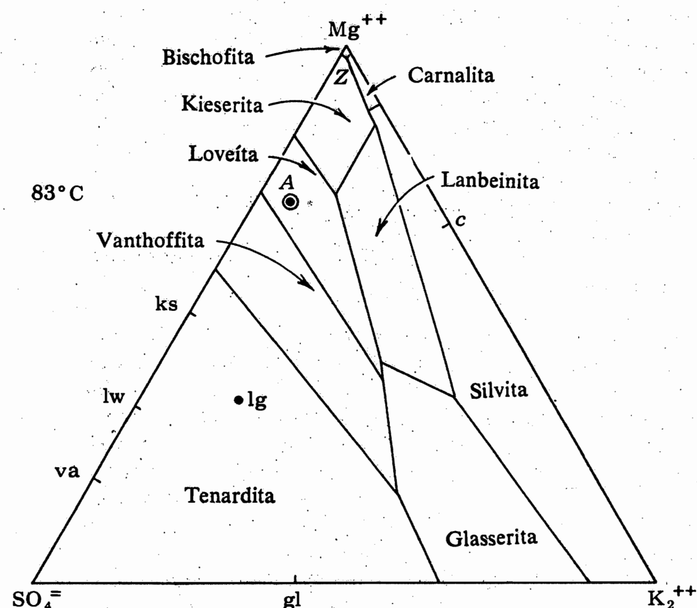


FIG. 12-5. *Diagramas de Jänecke 55° e 83°C. Fonte: Stewart, 1963.*

O metamorfismo térmico é uma explicação plausível para algumas modificações nos leitos salinos, em especial para a modificação de kieserita-carnalita para kieserita-silvita, mas alguns pesquisadores mais recentes (especialmente D'Ans e Kühn) indicaram que êste fenômeno em si não explica suficientemente tôdas as diferenças entre a seqüência salina teórica e real. É muito mais importante o metamorfismo, ou alteração diagenética, por soluções escoando através dos leitos salinos. Como os sais são muito solúveis, êles podem ser atacados por soluções de tôdas as espécies. Soluções diluídas podem remover fisicamente grandes massas de sais e soluções mais concentradas de composições diversas podem produzir profundas mudanças nas composições minerais. Por exemplo as grandes massas de polialita são, provàvelmente, sempre secundárias, sendo uma reação provável a alteração da kainita por soluções ricas em Ca^{++}; um processo dêste tipo explicaria a ausência de kainita e a presença de polialita na parte inicial da seqüência de Stassfurt (Tabela 12-6). A incongruente dissolução da carnalita pode ser responsável pela formação de grandes depósitos de silvita — um mineral que é a fonte comercial mais importante de potássio, embora não tenha sido formado, de modo algum, pela evaporação normal à baixa temperatura da água do mar. Muito provàvelmente, tôda a camada superior descontínua em Stassfurt, contendo "Hartsalz", loevita, picromerita, vanthoffita e outros minerais fora da seqüência normal de baixa temperatura, tenha sido formada pela ação de soluções posteriores; é provável também que esta parte superior está separada da zona da carnalita por uma falha de empuxo não sendo, como pensou van't Hoff, parte de uma seqüência contínua. A ação das soluções é a única explicação razoável também para as camadas de silvita e carnalita que atravessam outros depósitos salinos, tais como os do Nôvo México.

Permanece em aberto se a alteração por soluções, combinada com equilíbrio durante a deposição primária e, possìvelmente, com os efeitos do metamorfismo térmico, pode explicar de maneira satisfatória todos os detalhes das combinações de sais minerais. Topografia irregular na bacia de deposição, cristalização de sais num gradiente térmico, metamorfismo regressivo com a queda da temperatura, movimentação plástica dos sais durante perturbações orogênicas, todos êstes fatôres encontram-se entre as sugestões recentes dos fatôres adicionais que podem desempenhar um papel na história dos depósitos salinos. Um número cada vez maior de detalhes inexplicados, que aparecem quando os leitos salinos são examinados com maior profundidade, parece indicar que uma explicação completa dêstes curiosos sedimentos sòmente será possível num futuro remoto.

RESUMO. A cristalização de sais, a partir da água do mar, tem muitas discussões quanto a um número considerável de pormenores, desde que seja um exemplo clássico da eficiente aplicação da físico-química a um problema geológico. Ela ilustra bem de que modo a abordagem química pode ser útil, como pode ser difícil considerar tôdas as variáveis geológicas em experiências de laboratório, e quão enganosa pode ser uma conclusão puramente química quando não restrita por condições geológicas. Indica, também, sob outros assuntos da geoquímica recente, quão desencorajador e complicado pode ser um fenômeno aparentemente simples, quando é examinado em grande minúcia.

Inicialmente, o problema de van't Hoff parecia idealmente simples: a seqüência de sais de Stassfurt, àquela época a única seqüência que havia sido estuda com cuidado, parecia ser o resultado de uma contínua evaporação da água do mar; êle necessitava apenas de alguns dados químicos para comprovar a validez dêste postulado. Dois

possíveis métodos de ataque apareceram: êle poderia tentar reproduzir as complexidades da natureza partindo da água do mar sob condições tão próximas quanto possíveis das naturais, ou, então, poderia usar o método mais rigoroso de coletar dados precisos a respeito de sistemas simples e tentar, a partir daí, descobrir quais os princípios que regem o comportamento de sistemas naturais complexos. Para qualquer problema geoquímico, deve-se fazer uma tal escolha. As vêzes, o primeiro método é mais útil, às vêzes o segundo. O segundo é, òbviamente, o mais fundamental e seria melhor que cada problema fôsse tratado desta forma, mas as complexidades com freqüência são tão grandes que o número de experiências simples exigidas é proibitivamente alto. Para o problema do sal, Usiglio tentou o primeiro método e van't Hoff o segundo. Para reproduzir o raciocínio de van't Hoff e seus colegas, vamos limitar-nos primeiramente aos quatro íons mais abundantes nos últimos estágios da formação do sal, K^+, Mg^{++}, $SO_4^=$ e Cl^-. Tomando êstes íons em pares, depois em ternos e, finalmente, todos os quatro, estuda-se a composição das soluções saturadas e os sais em equilíbrios com elas, para diversas relações iniciais. Comparações provisórias com depósitos naturais apresentam poucas semelhanças neste estágio. Aproximamos o nosso sistema à água do mar real adicionando NaCl e então as dificuldades experimentais aumentam, pois obtemos diferentes composições salinas que dependem do tempo durante o qual os sais e a salmoura permaneceram em contato. Com suficiente tenacidade determinamos, então, as composições reais de equilíbrio e, empregando ainda maior tenacidade, determinamos, pelo menos aproximadamente, o efeito da adição do remanescente íon principal da água do mar, o Ca^{++}. Agora, é mais compensadora uma comparação com sais naturais, mas persistem as discrepâncias. Nestas condições, tentamos uma outra variável e determinamos, após enfadonhas experiências, o efeito da temperatura nos conjuntos em equilíbrio. Agora, finalmente, determinamos uma nítida correlação entre as experiências e a seqüência de sais de Stassfurt, contanto que admitamos que a evaporação no mar de Zechstein realize-se a temperaturas acima de 83°C. Nossas experiências obtiveram sucesso, porque provamos que sais de Stassfurt foram, de fato, depositados a partir da água do mar, e porque evidenciamos o "fato" até aqui insuspeito de que o norte da Alemanha era bastante quente durante a era permiana.

Mas, agora, verificamos que posteriores provas observacionais não sustentam nossas conclusões. Os estratígrafos nos afirmam que os sedimentos e fósseis de Zechstein, adjacentes aos depósitos salinos, são completamente normais, não dando nenhuma indicação de altas temperaturas. A seqüência de Stassfurt, quando observada mais detalhadamente, indica muitos pormenores que não são explicados pela evaporação normal da água do mar; há mesmo sugestão de que o depósito não é uma simples seqüência completa, mas é interrompido por falhas. Embora seja mais desastrosa, há um acúmulo de evidências de outras partes da série de Stassfurt, de outras séries de sais contidos em Zechstein e de depósitos marinhos de potassa de outras partes do mundo, indicando que: as seqüências de sais parecem mais notáveis pela sua variabilidade do que pela uniformidade esperada e, pràticamente, a única que apresenta muita semelhança com nossos resultados experimentais é a seqüência de Stassfurt.

Assim, indagamos quão modificadas podem ser as simples e elegantes conclusões químicas pelas variáveis geológicas que até aqui negligenciamos. Uma pequena reflexão indica uma quantidade enorme de possíveis fatos modificadores. Há o aumento da temperatura devido ao enterramento, o qual deve ser computado para as aparentemente altas temperaturas dos conjuntos. Há a possível reação lenta da água do mar com o $CaCO_3$, nos estágios iniciais da evaporação, conduzindo a um empobrecimento de Mg^{++} e de $SO_4^=$, o que poderia explicar a presença comum de dolomita e magnesita em seqüências de evaporitos e poderia explicar, pelo menos em parte, a alta relação $CaSO_4$/NaCl, freqüentemente observada. Há a probabilidade de extensas alterações dos sais pelas soluções em circulação. Há possíveis complicações pela forma da bacia de evaporação, possíveis alterações na relação entre o solo e a água do mar durante a evaporação, possíveis movimentos plásticos do sal após a deposição. Com tôdas estas possibilidades, a ausência de uniformidade entre os depósitos salinos, e o fato de que a maior parte dos solos não seguem aproximadamente as previsões teóricas, não parecem, de modo algum, estranhos.

As conseqüências de algumas das variáveis geológicas podem ser testadas por modificações das experiências básicas, de modo que os detalhes da história de cada depósito pode ser freqüentemente suposto. As previsões iniciais, provenientes das experiências, estão suficientemente distantes para serem, òbviamente, postas de lado, mas as experiências, em si, permanecem como base para exploração de muitos aspectos do comportamento dos sais. Van't Hoff falhou em seu objetivo original, que era provar que os sais de Stassfurt formaram-se por simples evaporação da água do mar, mas o trabalho que êle iniciou permanece como um monumento ao poder da físico-química em esclarecer problemas geológicos.

PROBLEMAS

1. Lagos salinos, nas vizinhanças dos quais precipita epsomita pura ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), são algumas vêzes encontrados em bacias não-drenadas em áreas sob as quais há jazidas de xisto de clorita contendo pirita. Explique.
2. Explique por que os lagos de regiões áridas têm, geralmente, um pH mais alto do que os lagos de regiões áridas.
3. Explique por que cada um dos constituintes que se seguem *não* é comum em depósitos de evaporitos de bacias desérticas:

$FeSO_4$	$BaSO_4$	Na_2S	$MgBr_2$
Al_2O_3	CaO	$CaCl_2$	$MnCO_3$

4. O sódio e o potássio são, de modo aproximado, igualmente abundantes nas rochas da crosta terrestre, porém, o sódio dissolvido é muito mais abundante que o potássio na água do mar. Explique.
5. Na água do mar, o Ba^{++} e o Fe^{3+} têm concentrações muito mais baixas do que seria de se esperar a partir das quantidades dêsses íons fornecidas ao mar através da climatização e da erosão. Sugira um mecanismo possível pelo qual êstes íons possam ser continuamente removidos da água marinha.
6. Em qual dos seguintes casos seria de se esperar que o $MgSO_4$ fôsse mais solúvel? Em qual seria menos solúvel? Explique. (*a*) $1M\ K_2SO_4$; (*b*) $1M$ NaCl; (*c*) água destilada.
7. Descreva, utilizando a Fig. 12-2, o que aconteceria se uma solução de composição *M* fôsse evaporada completamente (*a*) a 25°C, (*b*) a 100°C.
8. (*a*) Na Fig. 12-3, que proporções de A, B e C são representadas pelo ponto *Z*? (*b*) Na Fig. 12-3, indique a composição da calcopirita, $CuFeS_2$, adotando A para o Cu, B para o Fe e C para o S.

9. Utilizando a Fig. 12-4, descreva o decorrer da cristalização de uma solução com uma relação $Mg^{++}/K_2^{++} = 1/1$ e uma relação $Mg^{++}/SO_4^{=} = 10/1$.
10. Entre os sais que aparecem na Fig. 12-4, quais os que apresentam solução incongruente?
11. Sugira uma explicação para o fato de a bischofita não ser encontrada nos depósitos de Stassfurt.
12. Nas análises da Tabela 12-1, sugira possíveis explicações para o fato de, em comparação com a média mundial,

(*a*) O total de sólidos dissolvidos no Amazonas ser baixo.
(*b*) O Na^+ e o K^+ no rio Hudson serem baixos.
(*c*) As relações $SO_4^{=}/HCO_3^-$ e Cl^-/HCO_3^- no rio Colorado serem altas.
(*d*) A relação $Cl^-/SO_4^{=}$ ser alta tanto no Amazonas como no Nilo Branco.

REFERÊNCIAS E SUGESTÕES PARA LEITURAS POSTERIORES

BÉNTOR, Y. K., "Some geochemical aspects of the Dead Sea", *Geochim, et Cosmochim. Acta*, vol. 25, págs. 239-260, 1961. Descrição de uma combinação não usual de materiais dissolvidos no Mar Morto e especulações sôbre suas origens.

BRAITSCH, O., *Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten*, vol. 3 de von Engelhardt and Zemann (eds.), *Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen*, Springer-Verlag OHG, Berlin, 1962. Um excelente cômputo de trabalhos recentes, história de investigações e hipóteses atuais sôbre a origem dos depósitos marinhos de sal. Particularmente bom por sua discussão das relações quantitativas, em grande parte originais.

CLARKE, F. W., "The data of geochemistry", 5.ª ed., *U. S. Geol. Survey Bull.* 770, 1924. Êste famoso volume está agora sèriamente obsoleto, mas, para alguns materiais geológicos, êle ainda fornece a melhor e a mais conveniente compilação de análises representativas. A referência seguinte de Livingstone é um capítulo de uma nova edição dêste trabalho, que está sendo publicado em etapas e, eventualmente, substituirá o *Bulletin* 770.

LIVINGSTONE, D. A., "Chemical composition of rivers and lakes, chap. G in Data of geochemistry, 6.ª ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440-G, 1963. Uma compilação de análises representativas provenientes de tôdas as partes do mundo, com breve discussão.

MUESSIG, S., "Primary borates en playa deposits: minerals of high hidration", *Econ. Geology*, vol. 54, págs. 495-501, 1959. Um exemplo de estudos recentes da química dos depósitos salinos em bacias desérticas.

STEWART, F. H., "Marine evaporites, chap. Y in Data of geochemistry", ed., *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 440-Y, 1963. Êste é o cômputo mais resumido em inglês da situação atual de trabalhos sôbre depósitos salinos de origem marinha.

TWENHOFEL, W. H., *Principles of Sedimentation*, 2.ª ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 1950. Êste livro está algo obsoleto, mas o Cap. 12 é um resumo útil de informação sôbre evaporitos de todos os tipos.

ZEN, E-An., "Solubility measurements in the system $CaSO_4$-$NaCl$-H_2O a 35, 50 and 70°C, and one atmosphere pressure", *Jour Petrology*, vol. 6, págs. 124-164, 1965. Um dos diversos escritos recentes descrevendo trabalho experimental sôbre a controvertida questão das relações de estabilidade de gêsso-anidrita.

ESTA OBRA FOI COMPOSTA EM TIMES ROMAN PELO SISTEMA DE FOTO-COMPOSIÇÃO (*Monophoto*) E IMPRESSA EM *Off-Set* PELA DISTRIBUIDORA PAULISTA DE JORNAIS, REVISTAS, LIVROS E IMPRESSOS LTDA. RODOVIA PRESIDENTE DUTRA, KM 387 GUARULHOS — ESTADO DE SÃO PAULO